

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Analytická chemie



Dominik Smrž

ELEKTROFORETICKÉ STANOVENÍ INHIBITORŮ KOROZE V CHLADICÍCH KAPALINÁCH

ELECTROPHORETICAL DETERMINATION OF CORROSION INHIBITORS IN ENGINE COOLANTS

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Anna Kubičková, Ph.D.

Praha 2019

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 15. května 2019.

Abstrakt

Stanovení inhibitorů koroze v chladicích kapalinách představuje vzhledem k jejich rozdílným fyzikálně chemickým vlastnostem obtížný analytický problém. V současnosti je k jejich stanovení nutné použít více instrumentálních technik. Hlavním cílem této práce bylo vyvinout metody pro stanovení těchto látek pomocí jedné instrumentální techniky. Jako vhodná metoda byla vybrána kapilární zónová elektroforéza, pomocí které byly vyvinuty tři metody stanovení jednotlivých skupin inhibitorů koroze. Metoda pro stanovení anorganických aniontů v rozsahu 5 až 50 ppm, s limitem detekce kolem 1 ppm. Základní elektrolyt pro tuto metodu sestával z roztoku chromanu sodného, CTAB a CHES. Analyty byly detegovány nepřímo při 450 nm. Dále byla vyvinuta metoda pro stanovení organických kyselin, které byly stanovovány v rozsahu od 5 do 500 ppm. Limity detekce všech analytů se pohybovali kolem 1 ppm. Měření bylo prováděno s roztokem PDC a CTAC ve vodě. Pro stanovení byla použita nepřímá detekce a to při 350 nm. Poslední metodou vyvinutou v rámci této práce lze stanovit aryltriazoly v rozsahu koncentrací od 5 do 500 ppm. Limit detekce se pohyboval kolem 1 ppm. Jako základní elektrolyt byl použit roztok tetraboritanu sodného. Vyvinuté metody byly validovány. Následně byla potvrzena vhodnost metod pro stanovení inhibitorů koroze i v reálných vzorcích chladicích kapalin.

Klíčová slova

chladicí kapaliny, inhibitory koroze, anorganické anionty, organické kyseliny, aryltriazoly, kapilární zónová elektroforéza

Abstract

A determination of corrosion inhibitors in engine coolants represent a difficult analytical problem due to their different physicochemical properties. Nowadays a lot of instrument methods are needed to determine them. The aim of this work was the development of methods for their determination using only one instrumentation. Capillary zone electrophoreses was chosen as a suitable technique. Three electrophoretic methods for three groups of corrosion inhibitors were developed. Firstly, method for determination of inorganic anions was developed in range from 5 to 50 ppm with limit of detection around 1 ppm. Background electrolyte contains sodium chromate, CTAB and CHES solution. Analytes were detected indirectly at 450 nm. Another method was for determination of organic acids anions. They were determined in range from 5 to 500 ppm. Limit of detection for each analyte was around 1 ppm. Measurement was made with PDC a CTAC water solution. Indirect detection was used for this determination at 350 nm. Last developed method can be use for determination of aryltriazoles in range from 5 to 500 ppm. Limit of detection was around 1 ppm. As a background electrolyte was used sodium tetraborate solution. The developed methods were validated and their suitability for determination of corrosion inhibitors in real engine coolants was confirmed.

Key words

engine coolants, corrosion inhibitors, inorganic ions, organic acids, aryltriazole, capillary zone electrophoresis

Poděkování

Rád bych zde poděkoval své vedoucí diplomové práce RNDr. Anně Kubíčkové, Ph. D. za její cenné rady, připomínky, čas, trpělivost a ochotu, které mi byly věnovány při vypracování této práce.

Obsah

1. Úvod.....	8
2. Teoretická část.....	9
2.1. Chladicí kapaliny.....	9
2.3. Kapilární zónová elektroforéza	17
3. Cíl práce	21
4. Experimentální část.....	22
4.1. Použité chemikálie a přístroje	22
4.2. Příprava standardních roztoků a roztoků vzorků	23
4.3. Příprava kalibračních roztoků.....	23
4.4. Separační podmínky.....	24
4.5. Validace metod	27
5. Výsledky a diskuze	29
5.1. Optimalizace metod	29
5.2. Kalibrační závislosti	35
5.3. Validace metod	40
5.4. Aplikace vyvinutých metod na analýzu reálných vzorků chladicích kapalin...	45
6. Závěr.....	48
7. Použitá literatura.....	50

Seznam zkratek a symbolů

μ	elektroforetická mobilita v $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
2EHA	kyseliny 2-ethylhexanová
ASTM	Americká společnost pro testování a materiály (American Society for Testing and Materials)
BA	kyselina benzoová
BGE	základní elektrolyt
BTA	benzotriazol
CA	kyselina citronová
CTAB	cetyltrimethylamonium bromid
CTAC	cetyltrimethylamonium chlorid
E	intenzita eklektického pole ve V m^{-1}
CHES	kyselina N-cyclohexyl-2-aminoethansulfonová
l	délka v m
LOD	limit detekce
LOQ	limit stanovitelnosti
MBT	benzothiazol-2-thiol
OA	kyselina šťavelová
PDC	kyselina 2,6-pyridindikarboxylová
PrA	kyselina propionová
SA	kyselina dekandiová
t_{mig}	migrační čas v min
TTA	methylbenzotriazol
TTAB	tetradecyltrimethylammonium bromid
U	elektrické napětí ve V
v	rychlost v m s^{-1}
v/v	objemový poměr
w/w	hmotnostní poměr

1. Úvod

Chladicí kapaliny patří mezi jedny z nejvíce prodávaných provozních kapalin automobilů. S ohledem na čím dál vyšší důraz na efektivitu v automobilovém průmyslu je také kladen čím dál tím vyšší důraz na složení chladicích kapalin. Z tohoto důvodu je důležité znát jejich přesné složení a mít vhodné metody pro jejich analýzu. A to nejen v průběhu jejich výroby a v rámci výstupní kontroly, ale také po celou dobu jejich života.

Vedle vícesytných alkoholů jsou nejdůležitější složkou nemrznoucích směsí inhibitory koroze. V současnosti však neexistuje normovaná metoda pro jejich stanovení. Doposud publikované metody pak stanovují jednotlivé skupiny inhibitorů koroze vždy jinou instrumentální technikou. V rámci ucelení metod stanovení inhibitorů koroze byla vybrána kapilární zónová elektroforéza, CZE. Ta je vhodná právě pro stanovení iontů v roztocích, což odpovídá povaze inhibitorů koroze v chladicích kapalinách. Díky použití této instrumentální techniky je příprava vzorku velmi jednoduchá a ke změně metody pro stanovení jiného typu inhibitorů koroze stačí pouze výměna základního elektrolytu a promytí kapiláry.

2. Teoretická část

2.1. Chladicí kapaliny

2.1.1. Popis a použití

Hlavním využitím chladicích kapalin je přenos tepla, a to jak pro chlazení, tak pro ohřev. Aby byl přenos tepla co nejúčinnější, jsou rozvodné systémy vyrobeny z kovů a jejich slitin. Z tohoto důvodu musí mít chladicí kapaliny i antikorozi vlastnosti. Další jejich důležitou vlastností je oproti vodě zvýšený teplotní rozsah použitelnosti, který je v závislosti na složení od -50 do 110 °C.

Jako chladicí média nacházejí své využití převážně v automobilovém průmyslu pro chlazení a ochranu spalovacích motorů a v potravinářství pro chlazení mražen a chladiřů. V budovách se naopak využívají jako teplosměnné kapaliny pro udržování požadované teploty v obytných a pracovních prostorách. V sezónně využívaných obydlích pak slouží převážně k vytápění a díky svému sníženému bodu tuhnutí zabraňují poškození topného systému v zimních měsících. V neposlední řadě se používají v solárních kolektorech pro ohřev teplé vody, kde je rovněž kladen důraz na ochranu před korozi a zamrznutím systému. Díky svému sníženému bodu tuhnutí se často označují jako nemrzoucí směsi. Na trh se chladicí kapaliny nejčastěji uvádí jako koncentráty s nízkým obsahem vody, ty se poté před vlastním použitím ředí vodou.

Pro splnění výše zmíněných třech požadavků, tj. přenosu tepla, ochranu před korozi a snížení bodu tuhnutí, mají chladicí kapaliny poměrně variabilní složení s ohledem na zamýšlený účel použití. Obecně lze jejich složení popsat následovně (pořadí složek respektuje jejich procentuální zastoupení od nejvíce zastoupené složky): voda, alkohol, inhibitory koroze, zhořčující látka, barviva a odpěňovadla. V případě použitých nebo špatně vyrobených kapalin pak i nečistoty. Voda pro výrobu chladicích kapalin by měla mít vodivost mezi 100 – 400 μS a celková tvrdost by neměla být vyšší než 20 °dH. Tato voda se používá jak při výrobě koncentrátu chladicí kapaliny v obsahu od 2 do 10 % (w/w), tak při ředění koncentrátu před použitím, a to v objemovém poměru od $1:2$ do $3:2$ koncentrované chladicí kapaliny ku vodě. Mezi nejčastěji používané alkoholy pro výrobu

chladicích kapalin patří ethan-1-ol, ethan-1,2-diol, propan-1,2-diol a propan-1,2,3-triol. Celkový obsah alkoholů v koncentrátu je kolem 90 % (w/w). Inhibitory koroze lze rozdělit na anorganické a organické. Zpravidla se jedná o více látek, podrobnější popis bude uveden dále. Celkem se jich v koncentrátu nachází kolem 3 až 5 % (w/w). Jako zhořčující látka se používá benzoan denatonia v koncentraci kolem 25 ppm. Barviva jsou nejčastěji na bázi rhodaminu a fluoresceinu. Mezi nejčastější nečistoty patří sírany, chloridy, vápenaté a hořečnaté ionty ze špatně použité vody, dále pak korozní produkty z koroze chladicích systému tedy ionty železa, zinku, mědi a hliníku. Vyskytovat se mohou ale i oxidační produkty alkoholů – nejčastěji šťavelany. Citronany jsou pak často záměrně přidávány jako regulátory pH. Všechny výše zmíněné nečistoty narušují inhibiční systém a urychlují tím korozi.

Z fyzikálních vlastností je nejdůležitější hodnota pH výsledné ředěné chladicí kapaliny, ta by měla být mezi 7,5 a 11. S ohledem na použitý alkohol mají nemrznoucí směsi snížený bod tuhnutí až na hodnoty kolem $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a zvýšený bod varu až na $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Koncentrované kapaliny jsou mírně viskózní kapaliny hořkosladké chuti často barvené do růžova, zelenomodra nebo žluta. Jsou-li pro výrobu použity vícesytné alkoholy mají hustotu mezi $1,05$ a $1,20\text{ g cm}^{-3}$, v případě jednosytných mezi $0,80$ až $0,95\text{ g cm}^{-3}$ [1–5].

2.1.2. Historie složení

Výzkum a vývoj chladicích kapalin probíhá převážně v automobilovém průmyslu, jelikož právě na chladicí kapaliny automobilů jsou kladeny nejpřísnější požadavky, a to jak z pohledu kvality, tak i účinnosti.

V počátcích automobilové dopravy bylo nutné chladit motor pouze v létě, pro tyto účely se používala pouze voda. V teplotách pod bodem mrazu se voda vypustila a automobily se buď nepoužívaly nebo byly chlazeny vzduchem. Počátkem 20. století se stále zvyšovaly požadavky na zimní provoz, proto se začaly přidávat přísady bránící zamrznutí (ethan-1,2-diol, propan-1,2,3-triol, cukr, líh aj.), po zimě se směs opět vyměnila za vodu. Na začátku druhé poloviny 20. století došlo k vzestupu automobilového průmyslu, a tak i rychlejšími vývoji chladicích kapalin. Byl kladen stále větší důraz na jejich kvalitu, a proto došlo k jejich první normalizaci. Roku 1947 byla ustanovena komise D15 pro chladicí kapaliny a související kapaliny [3]. Do současnosti

ustanovila přes 39 norem ASTM International. Standardizováno bylo nejen složení, ale také metody jakými mají být kapaliny analyzovány a hodnoceny. Problematikou chladicích kapalin se v současnosti podrobněji zabývá pouze organizace ASTM International, dále pak existuje malé množství národních norem, které chladicí kapaliny definují pouze obecně. Proto se při vývoji a kontrole vychází převážně z norem společnosti ASTM.

Zpočátku byl kladen důraz na používané alkoholy. Jako nevhodnější z hlediska výkonnosti, dostupnosti a ceny byl normami předepisován ethan-1,2-diol, díky těmto výhodám je nejpoužívanějším médiem dodnes. Ethan-1,2-diol je však klasifikován větami H302 – Zdraví škodlivý při požití a H373 – Může způsobit poškození orgánů při prodloužené nebo opakované expozici (ledviny) [6]. Z těchto důvodů se začal používat koncem 20. století propan-1,2-diol jako méně toxická varianta. V současnosti se používá směs ethan-1,2-diolu a propan-1,2,3-triolu. Propan-1,2,3-triol se používá převážně pro svůj biologický původ.

Přidáváním alkoholů do chladicích směsí nebylo již nutné náplň pravidelně před zimou vypouštět, což umožnilo celoroční provoz. Roztoky alkoholů však působí korozivněji než voda a pro víceletý provoz bylo nutné přidávat inhibitory koroze.

Po ustálení složení díky zavedení norem se nejvíce používaly anorganické inhibitory: chromany, molybdenany, tetraboritany, dusičnany, dusitany, fosforečnany, uhličitany a křemičitany. Směsi s anorganickými inhibitory je však nutné měnit každé 2 až 3 roky, což byl hlavní důvod proč se další vývoj soustředil hlavně na organické inhibitory: alifatické a aromatické monokarboxylové a dikarboxylové kyseliny, aminy (převážně diethanolamin a triethanolamin), benzothiazol-2-thiol (merkaptobenzothiazol; MBT), imidazol, benzotriazol (BTA) a methylbenzotriazol (tolyltriazol; TTA).

Nicméně přesun od anorganických k organickým látkám vedl přes jejich kombinaci. Nejprve se směsi pouze doplňovali o aminy, BTA a TTA. Následně i o organické kyseliny tzv. HOAT (hybrid organic acid technology). Nejmodernější kapaliny pak obsahují pouze organické látky (organic acid technology), které jsou někdy doplněny o křemičitany [1–5].

2.2. Inhibitory koroze

Jak již bylo zmíněno výše, můžeme inhibitory koroze rozdělit do dvou skupin na anorganické a organické. Vzhledem k povaze chladicích kapalin musí být všechny používané inhibitory rozpustné jak ve vodě, tak ve vícesytném alkoholu, aby nedošlo k jejich vysrážení. Kapalina připravená k použití musí mít hodnotu pH mezi 7,5 a 11. Pro docílení požadované hodnoty pH jsou proto sloučeniny používány buď ve formě solí nebo jsou v průběhu výroby neutralizovány. Nejvíce se pro neutralizaci používá hydroxid sodný nebo draselný. Obecně platí, že vzniklé draselné soli mají lepší rozpustnost nicméně horší antikorozi ochranu.

2.2.1. Anorganické inhibitory koroze

Nejčastěji se jako anorganické inhibitory koroze používají dusitany, dusičnany, molybdenany, křemičitany, fosforečnany a tetraboritany, méně pak uhličitany a chromany. Tetraboritany, fosforečnany a uhličitany mají navíc i funkci pufrů. Díky nežádoucím toxikologickým a environmentálním vlastnostem některých z nich jsou anorganické inhibitory v segmentu osobních vozů na ústupu. Hojně se používají již jen křemičitany a dusičnany. Paradoxně boritany, molybdenany a dusitany jsou stále jediné doporučené inhibitory pro autobusy a nákladní automobily [7].

2.2.2. Organické inhibitory koroze

Sem patří tři skupiny látek: organické kyseliny se šesti až dvanácti uhlíky, aminy a dusíkaté heterocyklické sloučeniny. Organické kyseliny jsou jedněmi z nejvíce zastoupených látek v inhibičním systému chladicích kapalin. Používají se převážně jako inhibitory koroze hliníku, z něhož jsou v současnosti spalovací motory nejvíce vyráběny. Zároveň je možné některé z nich vyrábět i z obnovitelných zdrojů. Takovou sloučeninou je například kyselina dekandiová – sebaková, SA, která se vyrábí z ricínového oleje a je jednou z nejpoužívanějších ve výrobě nemrznoucích směsí [8]. Její nevýhodou je však poměrně vysoká cena a nízká rozpustnost jejích sodných a draselných solí ve vodě a

glykolech. Další velmi zastoupenou látkou je kyseliny 2-ethylhexanová, 2EHA, která se vyrábí z propenu. Její soli jsou proti sebakátům lépe rozpustné a tvoří tak hlavní složku inhibičního systému [8]. Poslední využívanou kyselinou je kyselina benzoová, BA, která se vyrábí oxidací z toluenu [9]. Teoreticky lze však použít i jiné jedno a vícesytné organické kyseliny s počtem uhlíků mezi 6 a 12.

Aminy se v současnosti příliš nepoužívají, jelikož reagují s dusitany za vzniku nitrosaminů [10]. Hlavní funkcí aminů je tvorba bazických pufrů. Vzhledem k bodu varu a přijatelnému zápachu se nejčastěji používají diethanolamin a triethanolamin nebo jejich směs [11]. Z dalších organických látek obsahujících dusík sloužících zároveň jako složka bazického pufru se používá imidazol, deriváty benzotriazolu a MBT. Imidazol se kvůli své klasifikaci příliš neupřednostňuje (H302 – Zdraví škodlivý při požití, H314 – Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí, H361 – Podezření na poškození reprodukční schopnosti nebo plodu v těle matky)[6]. Některými normami je dokonce jeho použití zakázáno [4]. Z derivátů benzotriazolu se používá jak samotný BTA, tak 5- nebo 6-methylbenzotriazol obecně tolyltriazol, TTA, který se nejčastěji prodává jako směs obou izomerů. Obě tyto látky jsou hlavním inhibitem koroze mědi, se kterou tvoří koordinační sloučeniny. V nadbytku měďnatých iontů v roztoku ale dochází k tvorbě koordinačních polymerů, které mohou způsobit neprůchodnost chladicího systému [12]. Poslední zmiňovaný MBT je stejně jako předešlé tři látky inhibitorem koroze mědi. Vzhledem ke své thiolové funkční skupině má také oxidačně-redukční charakter a může zabránit oxidaci glykolů při vyšším namáhání chladicí kapaliny.

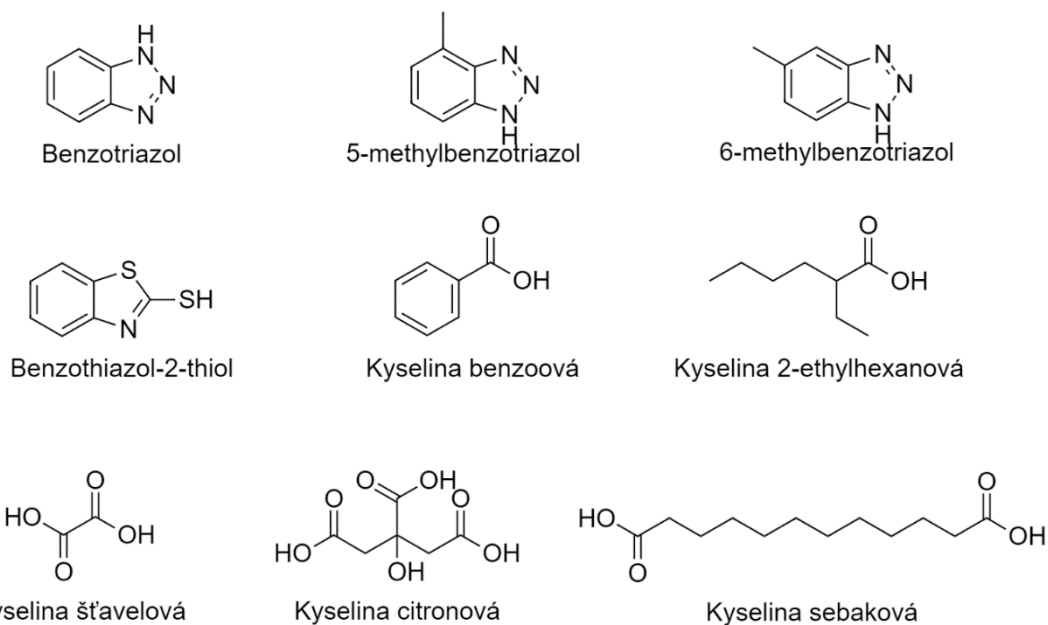
2.2.3. Struktura a fyzikální vlastnosti

Pro všechny inhibitory koroze je důležité, aby byly rozpustné v glykolech, a to v koncentracích minimálně 5 % (w/w). Rozpustné tedy musí být buď samotné výše zmíněné látky nebo jejich sodné či draselné soli.

V tabulce 2.1 jsou uvedeny hodnoty pK_A pro vybrané inhibitory koroze, tabulka je doplněna o hodnoty pro sírany, chloridy, šťavelany, OA, a citronany, CA. Tyto látky byly již výše označeny jako možné nečistoty a jsou zde pro úplnost uvedeny. Na obr. 2.1 jsou znázorněny struktury studovaných organických sloučenin. Látky uvedené v tabulce 2.1 byly předmětem vývoje vhodných analytických metod.

Tabulka 2.1: pK_A vybraných inhibitorů koroze a možných nečistot v chladicích kapalinách

Sloučenina	pK_A [13]	Kyselina	pK_A [13]
2EHA	4,8	sírová	-0,4; 1,9
BA	4,2	fosforečná	2,2; 7,2; 12,7
BTA	8,2	molybdenová	3,5; 4,0
MBT	7,0	dusičná	2,4
SA	4,7; 5,5	dusičitá	-1,4
TTA	8,7	chlorovodíková	-8,0
OA	1,3; 4,3		
CA	3,2; 4,8; 6,4		



Obr. 2.1: Struktury organických inhibitorů koroze a vybraných nečistot

2.2.4. Metody stanovení inhibitorů koroze

Metody pro stanovení inhibitorů koroze lze rozdělit do dvou kategorií na nespecifické, jejichž výsledkem je suma všech inhibitorů, a na specifické, kterými lze stanovit konkrétní látky nebo atomy. Celková účinnost inhibičního systému se pak vyhodnocuje pomocí metody simulující běžný provoz nemrznoucích směsí, vrcholným testem je vlastní testování v poli.

Mezi nespecifická laboratorní stanovení patří určení obsahu popela a sušiny. Při stanovení obsahu popela se nejprve předem zvážené množství vzorku vysuší v pískové lázni nad plamenem a následně se vzorek spálí. Procentuální zastoupení popela pak ze své podstaty reprezentuje obsah anorganických inhibitorů koroze. U použitých kapalin může dojít k navýšení obsahu popela o korozní produkty [14]. Druhou metodou je stanovení obsahu sušiny při 120 °C po dobu 20 h. Tato metoda vychází z předpokladu, že všechny inhibitory jsou přítomny ve formě solí a mají tedy mnohem vyšší hodnotu bodu varu než směs glykolů a vody. Díky nucenému oběhu vzduchu při sušení dojde i k dobrému odparu glykolů, hůře se však odpařuje glycerol, a toto stanovení nemá tedy pro kapaliny s jeho obsahem smysl. Celkový obsah sušiny pak reprezentuje obsah všech inhibitorů koroze a stejně jako u obsahu popela může být jeho hodnota zkreslena obsahem korozních zplodin. Poslední nejméně specifickou ale v praxi nevíce používanou metodou je stanovení rezervní alkality titrací kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, kdy je 100 ml 10% (v/v) vzorku titrováno do hodnoty $\text{pH} = 5,5$. Princip metody vychází z předpokladu, že inhibitory koroze jsou látky s hodnotou pK_A vyšší než 5,5. Jak je patrné z tabulky 2.1, tuto hodnotu mají výrazně vyšší pouze kyselina fosforečná pro druhý a třetí stupeň disociace a heterocyklické sloučeniny, dále pak kyselina boritá, jejíž hodnota první pK_A je 9,01 [13]. Organické kyseliny mají hodnoty pK_A nižší než 5,5 a spotřebu odměrného roztoku tak ovlivňují pouze částečně [15].

Specifické metody stanovení jsou založeny na stanovení jednotlivých látek inhibičního systému chladicích kapalin nebo na stanovení jednotlivých vybraných prvků. Pro tyto účely se používají instrumentální metody jako je plynová chromatografie, GC, vysokoúčinná kapalinová chromatografie, HPLC, atomová absorpční spektrometrie, AAS nebo atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, AES-ICP.

Stanovení všech běžných inhibitorů koroze jednou instrumentální technikou nebylo dosud publikováno.

Anorganické inhibitory koroze se v chladicích kapalinách stanovují zejména pomocí iontově výměnné chromatografie, IEC [16]. Vedle toho lze celkový obsah křemíku stanovit pomocí AAS nebo AES-ICP [17, 18]. Chloridy se také stanovují upravenou argentometrickou titrací [19]. Organické kyseliny se často stanovují pomocí plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (GC-MS) nebo s plamenově ionizační detekcí (GC-FID). Vzhledem k vysokému bodu varu analytů je vhodné nestanovovat analyty přímo, nýbrž jejich deriváty, a to buď estery s ethanolem nebo silanolované [20, 21]. Stanovení karboxylových kyselin společně s dusíkatými heterocykly v chladicích kapalinách bylo provedeno za použití vysokoúčinné kapalinové chromatografie se spektrofotometrickou detekcí diodovým polem, HPLC-DAD [22, 23]. Dále byly publikovány metody stanovení nižších mastných kyselin a jejich hydroxyderivátů v potravinách pomocí HPLC s UV detekcí [24]. Deriváty triazolu se často užívají v kapalinách na rozmrazování letadel a v kotelních vodách. Z tohoto důvodu se staly předmětem analýz půdy a vod v okolí letišť a měst. Studie, zabývající se koncentrací těchto látek v uvedených maticích, používaly pro jejich stanovení metodu HPLC-MS/MS [25, 26].

Elektroforetické stanovení inhibitorů koroze v chladicích kapalinách dosud publikováno nebylo. Pouze některé inhibitory koroze byly stanoveny v jiných maticích např. vybrané anorganické ionty byly stanoveny v dešťové vodě za využití CZE s vodivostní detekcí [27]. Dále byla publikována elektroforetická metoda stanovení aniontů mono-, di- a tri- karboxylových kyselin s nižším počtem uhlíků v chromovacích lázních [28]. V tomto případě bylo využito nepřímé UV/VIS detekce za použití kyseliny 2,6-pyridindikarboxylové, jež se ukázala jako vhodná pro využití v CZE při stanovení nízkomolekulárních organických látek, anorganických aniontů a iontů kovů pomocí nepřímé detekce [29–32].

2.3. Kapilární zónová elektroforéza

Kapilární zónová elektroforéza patří do skupiny separačních metod. Separace probíhá v tenké křemenné kapiláře na základě různých mobilit analytů v elektrickém poli. Z tohoto důvodu musí analyzované látky na svém povrchu nést náboj. CZE je obzvláště vhodná pro separaci nízkomolekulárních nabitých látek [33, 34].

2.3.1. Teorie elektroforézy

Základním principem separace analytů v elektroforéze je pohyb nabitých analytů směrem k opačně nabitým elektrodám. Ionty se tedy nachází v elektrickém poli a vlivem elektrické síly jsou taženy roztokem základního elektrolytu. Na základě Stokesova zákona na ně působí třecí síla, která je zpomaluje. Velikost obou sil závisí na povaze iontu – velikosti a náboji. Po čase se působení těchto protichůdných sil dostane do rovnováhy a částice se pohybuje konstantní rychlostí. Ochotu, s jakou se bude částice pohybovat základním elektrolytem, popisuje mobilita, μ . Ta je definována vztahem:

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (2.1),$$

kde v je průměrná rychlost nabitě částice a E je intenzita elektrického pole. Po dosazení pak:

$$\mu = \frac{l_t l_d}{U t_m} \quad (2.2),$$

kde l_t je celková délka kapiláry, l_d je délka kapiláry k detektoru, U je vložené napětí a t_m migrační čas.

Elektroosmotický tok je dalším důležitým jevem v elektroforéze. Jedná se o důsledek statického náboje. V případě CZE je tento statický náboj vytvořen na povrchu křemenné kapiláry, kde při pH větším než 4 dochází k vytvoření záporného náboje disociovanými silanolovými skupinami. Záporný náboj na povrchu vyvolává kladný

náboj ve svém okolí. Molekuly základního elektrolytu, nejčastěji vody, tak vytvoří na povrchu kapiláry kladně nabitou vrstvu. Vložením kapiláry naplněné základním elektrolytem do elektrického pole dojde k migraci kladně nabitých molekul ke katodě. Tím svým pohybem, díky malému průměru kapiláry, posouvají celý základní elektrolyt. Analyt v tomto systému je pak elektroosmotickým tokem unášen směrem k záporně nabitě elektrodě. Mobilita elektroosmotického toku je vyjádřena vztahem:

$$\mu_{\text{EOF}} = \frac{l_t l_d}{U t_{\text{EOF}}} \quad (2.3),$$

kde l_t je celková délka kapiláry, l_d je délka kapiláry k detektoru, U je vložené napětí a t_{EOF} je čas, za který neutrální látka unášená elektroosmotickým tokem projde od nadávkování detektorem.

Nabitě analyty v CZE pak mají pozorovanou mobilitu rovnou rozdílu své mobility a mobility elektroosmotického toku. Rozdílem obou mobilit dostaneme vztah pro pozorovanou mobilitu:

$$\mu_{\text{obs}} = \left(\frac{1}{t_m} - \frac{1}{t_{\text{EOF}}} \right) \frac{l_t l_d}{U} \quad (2.4).$$

Pro slabé kyseliny a báze závisí hodnota jejich mobility na hodnotě jejich disociační konstanty a pH základního elektrolytu. Tato mobilita se nazývá iontová a je dána vztahem:

$$\mu_{\text{A}^-} = \mu_{\text{obs,HA}} (1 + 10^{(\text{pK}_\text{A} - \text{pH})}) \quad (2.5),$$

$$\mu_{\text{BH}^+} = \mu_{\text{obs,B}} (1 + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_\text{A})}) \quad (2.6),$$

kde μ_{obs} je pozorovaná mobilita příslušné kyseliny, respektive báze [33].

2.3.2. Instrumentální provedení

Instrumentální provedení CZE sestává ze zdroje vysokého stejnosměrného napětí s elektrickou silou až 500 V m^{-1} . Napětí je vloženo na elektrody, které jsou ponořeny v roztoku základního elektrolytu. Tyto dvě nádoby jsou propojeny pomocí tenké křemenné kapiláry o vnitřním průměru 10–150 μm , vnější průměr je přibližně 375 μm . Délka kapiláry závisí na druhu analýzy, zpravidla bývá dlouhá 30 až 100 cm. Kapilára je pokryta polyimidem pro větší ohebnost. Na jednom konci kapiláry je polyimid odstraněn. Vytvoří se tak takzvané okénko pro detektor, který pak přes stěnu kapiláry monitoruje procházející elektrolyt. Pro všechny detektory tedy platí, že nejsou v přímém kontaktu s analyzovanou látkou, výjimku tvoří pouze hmotnostní detektor do něhož kapilára ústí.

Základní elektrolyt je nejčastěji tvořen vodou a pufrem pro udržení stabilního pH v průběhu analýzy. Může být doplněn o další složky jako jsou modifikátory elektroosmotického toku a látky absorbující v UV nebo viditelném spektru.

Dávkování vzorku probíhá dvěma způsoby: hydrodynamicky a elektrokineticky. Při hydrodynamickém dávkování je vzorek tlačěn tlakem do kapiláry po určitou dobu. Tlak může být vyvolán vnější pumpou nebo vyvýšením vialky se vzorkem. Nadávkován je tedy homogenní vzorek. Elektrokinetické dávkování je prováděno vložением nízkého napětí na elektrody, nabitě částice ze vzorku jsou tak vtahovány do kapiláry. Tímto způsobem se do kapiláry přednostně nadávkují částice s vyšší mobilitou a vhodným opačným nábojem, než je náboj elektrody za detektorem. Stejně nabitě a neutrální látky jsou do kapiláry vtaženy elektroosmotickým tokem.

K detekci analytů se v CZE nejčastěji používá spektrofotometrická detekce v UV nebo viditelné části spektra. Ta může být buď přímá, měří se nárůst absorbance při průchodu analytu detektorem, nebo nepřímá, sleduje se pokles absorbance. Další často využívanou detekcí je konduktometrie, kdy je sledován nárůst vodivosti. Méně často se používají fluorimetrie, amperometrie a hmotnostní detekce [34].

2.3.3. Modifikátory elektroosmotického toku

V případě potřeby lze obrátit směr EOF přidáním organického modifikátoru. Jedná se o organické látky s dlouhým nasyceným uhlovodíkovým řetězcem a kladným nábojem na jednom konci. Při vložení této složky do základního elektrolytu dojde k pokrytí záporně nabitého povrchu kapiláry kladně nabitým modifikátorem. Ten vytvoří dvojvrstvu, kde jsou obě strany kladně nabité. Na kladně nabitě dvojvrstvě se vytvoří vrstva záporně nabitých molekul vody a tím dojde k obrácení elektroosmotického toku, který nyní migruje směrem k anodě [33].

2.3.4. Nepřímá detekce

Nepřímá spektrofotometrická detekce funguje na principu poklesu absorbance při průchodu zóny analytu detektorem. Pro tyto účely se do základního elektrolytu přidávají látky s vysokou absorbancí v UV nebo viditelné oblasti. Při vlastním měření se poté referenční vlnová délka volí tak, aby při ní absorboval pouze základní elektrolyt bez přídavku této látky, měření pak probíhá při vlnové délce jejího absorpčního maxima. Bez použití referenční vlnové délky bychom ve výsledném elektroferogramu sledovali záporně signály [33, 34].

3. Cíl práce

Cílem práce je vyvinout metody pro stanovení inhibitorů koroze v chladicích kapalinách. Vyvinuté metody mají být co nejrychlejší s nejúčinnější separací analytů, s dostatečně nízkou mezí detekce a stanovitelnosti a dostatečně velkým kalibračním rozsahem, aby je bylo možné použít k analýze reálných sloučenin. Metody také musí být natolik robustní, aby nedocházelo k ovlivnění separace matricí vzorku. Příprava vzorků by měla být co nejjednodušší a v jednom vzorku by měly být stanoveny všechny analyty, a to pomocí jedné nebo více metod. Pro analýzu vzorku má být použita jedna instrumentální technika – CZE.

4. Experimentální část

4.1. Použité chemikálie a přístroje

4.1.1. Chemikálie

- benzothiazol-2-thiol, benzotriazol, methylbenzotriazol (čistota $\geq 98\%$, Technoservis MT, Česká republika)
- kyseliny 2-ethylhexanová (čistota $\geq 99,2\%$, Oxea, Švédsko)
- kyselina benzoová, síran sodný, hydrogenfosforečnan sodný, chlorid sodný, dusičnan sodný, dusitan sodný, molybdenan sodný, fluorid sodný, hydroxid sodný, chroman sodný, thimočovina (čistota $\geq 99,5\%$, Lach-Ner, Česká republika)
- kyselina propionová (PrA), citronan sodný, šťavelan sodný (čistota $\geq 99,0\%$, Penta, Česká republika)
- kyselina sebaková (čistota $\geq 99,5\%$, Arkema, Francie)
- tetraboritan sodný (čistota ≥ 98 , Fichema, Česká republika)
- kyselina 2,6-pyridindikarboxylová (PDC), cetyltrimethylamonium bromid (CTAB), cetyltrimethylamonium chlorid (CTAC), kyselina N-cyclohexyl-2-aminoethansulfonová (CHES) (čistota $\geq 99,0\%$, Sigma - Aldrich, Německo).
- deionizovaná voda MiliQ (Millipore, USA)

4.1.2. Instrumentace

- analytické váhy Precisa Instrument 290 SCS (Precisa, Švýcarsko)
- pH metr Jenway 3540 (Bibby Scientific, Velká Británie)
- kapilární elektroforéza 7100 CE System (Agilent Technologies, Německo)

4.2. Příprava standardních roztoků a roztoků vzorků

Zásobní roztoky analytů dostupných ve formě solí byly připraveny rozpuštěním adekvátního množství analytu v deionizované vodě. Výsledná koncentrace zásobních roztoků analytů byla 1 g dm^{-3} . V případě organických kyselin a heterocyklických sloučenin byly látky nejprve rozpuštěny v 1,5 ekvimolárního nadbytku hydroxidu sodného o koncentraci 1 mol dm^{-3} a až poté doplněny vodou na koncentraci 1 g dm^{-3} volné kyseliny.

Vzorky chladicích kapalin byly před měřením 10x až 100x naředěny deionizovanou vodou v závislosti na očekávaném obsahu analytů. Poté byly přefiltrovány přes stříkačkový filtr Puradisc FP 30 o velikosti pórů $0,2 \text{ }\mu\text{m}$. Ke všem vzorkům byl před analýzou přidán jako marker elektroosmotického toku roztok thiomčoviny o koncentraci 1 g dm^{-3} v poměru 9:1 vzorku ku markeru. Nakonec pak vnitřní standard – fluorid, respektive propionan.

4.3. Příprava kalibračních roztoků

Kalibrační roztoky pro validaci metod byly připravovány vždy samostatně pro každou metodu. Kalibrační rozsahy respektují očekávané množství analytů ve vzorku, tak aby bylo možné v jednom naředěném vzorku pomocí tří vyvinutých metod stanovit všechny inhibitory koroze. Z tohoto důvodu byla kalibrace anorganických aniontů provedena v pěti úrovních. V případě organických kyselin a heterocyklů v osmi úrovních. Souhrn sledovaných analytů v jednotlivých metodách, rozsah koncentrací kalibračních roztoků a počet kalibračních úrovní je shrnut v tabulce 4.1. Jednotlivé kalibrační roztoky byly připraveny ze zásobních roztoků ředěním.

Tabulka 4.1: Sledované analyty, rozsah koncentrací kalibračních roztoků a počet kalibračních úrovní

Analyty	Rozsah koncentrací	Počet úrovní
chloridy, sírany, dusitany, dusičnany, molybdenany, fosforečnany	3 – 50ppm	5
CA, OA, 2EHA, SA, BA	4 – 500 ppm	8
5TTA, 6TTA, BTA, MBT	4 – 500 ppm	8

4.4. Separační podmínky

4.4.1. Instrumentální nastavení

Dávkování vzorku pro stanovení anorganických aniontů bylo provedeno elektrokineticky pomocí napětí -5 kV. Doba dávkování byla testována od 5 do 20 s. Separační napětí bylo zkoušeno od -10 do -30 kV. Analyty byly detegovány při vlnové délce 450 nm s nastavenou referenční vlnovou délkou 375 nm. Separace probíhala v křemenné kapiláře o vnitřním průměru 50 μm a délce 50 a 80 cm, vzdálenost k detektoru byla 41,5, respektive 71,5 cm.

Vývoj metody pro stanovení aniontů organických kyselin byl následující: elektrokinetické dávkování napětím -5 kV po dobu 5 až 20 s, separační napětí od -30 do -20 kV s nepřímou detekcí při 350 nm s referenční vlnovou délkou 254 nm. Kyselina benzoová byla detegována přímo při 350 nm, jelikož absorbuje i při 254 nm. Délka kapiláry byla 50 cm a 41,5 cm byl vzdálen detektor od ústí kapiláry.

Pro stanovení TTA, BTA a MBT byly vzorky dávkovány hydrodynamicky pomocí tlaku 5 mbar po dobu 5 až 20 s, dále bylo testováno separační napětí od 10 do 40 kV. Detekce byla přímá při vlnové délce 211 nm. Křemenná kapilára pro separaci

byla 50 cm dlouhá s efektivní délkou 41,5 cm. Optimální instrumentální nastavení pro všechny metody je shrnuto v tabulce 4.2.

Tabulka 4.2: Optimální instrumentální nastavení metod

Parametr	Analyt		
	Anorg. ionty	Org. kyseliny	Aryltriazoly
Kapilára	průměr 50 μm , délka 80 (71,5) cm	průměr 50 μm , délka 50 (41,5) cm	průměr 50 μm , délka 50 (41,5) cm
Detekce	450 nm (ref. 375 nm)	350 nm (ref. 254 nm)	211 nm
Napětí	–20 kV	–25 kV	30 kV
Dávkování	elektrokinetické, –5 kV po 10 s	elektrokinetické, –5 kV po 20 s	hydrodynamické, 5 mbar po 10 s

4.4.2. Základní elektrolyt

Vývoj základního elektrolytu pro stanovení anorganických iontů zahrnoval optimalizaci koncentrací jednotlivých složek. Ty byly testovány následovně: chroman sodný od 5 do 15 mmol dm^{-3} , modifikátor elektroosmotického toku CTAB od 0,1 do 0,9 mmol dm^{-3} a jako pufr byl použit CHES v koncentraci 5 mmol dm^{-3} . Sledován byl i vliv hodnoty pH v rozmezí 8 až 10.

Pro stanovení organických kyselin byl použit roztok obsahující PDC o koncentraci 20 mmol dm^{-3} . Koncentrace CTAC byla testována v rozsahu 0,1 až 0,9 mmol dm^{-3} . V tomto případě byla PDC použita jak pro nepřímou detekci, tak jako pufr. Vliv hodnot pH byl testován v rozsahu od 5,6 do 9,7.

Separace aryltriazolů probíhala v roztoku tetraboritanu sodného o koncentraci 10 mmol dm^{-3} . Takto připravený roztok nebyl nijak dále upravován a hodnota pH byla 9,0. Optimalizované složení základních elektrolytů je uvedeno v tabulce 4.3.

Tabulka 4.3: Optimalizované složení základních elektrolytů

Analyt		
Anorg. ionty	Org. kyseliny	Aryltriazoly
10 mM chroman sodný 0,5 mM CTAB 5 mM CHES pH = 9,0	20mM PDC 0,5mM CTAC pH = 7,2	10mM $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ pH = 9,0

4.4.3. Příprava kapiláry

V případě všech použitých metod byla křemenná kapilára nejprve promyta hydroxidem sodným o koncentraci 1 mol dm^{-3} po dobu 10 min, následně vodou po dobu 10 min a nakonec 10 min příslušným základním elektrolytem. Mezi analýzami byla kapilára promývána základním elektrolytem vždy 2 min pomocí tlaku a následně 2 min pomocí napětí -20 kV respektive 20 kV v případě metody pro stanovení TTA, BTA a MBT. Poslední krok byl zařazen pro ustálení základní linie.

4.5. Validace metod

4.5.1. Určení meze detekce a meze stanovitelnosti

Mez detekce, LOD , a mez stanovitelnosti, LOQ , jednotlivých látek byly spočteny dle následujících rovnic:

$$LOD = 3 \cdot \frac{s_{x,y}}{a} \quad (4.1),$$

$$LOQ = 10 \cdot \frac{s_{x,y}}{a} \quad (4.2),$$

kde a je směrnice příslušné kalibrační přímky a $s_{x,y}$ je směrodatná odchylka odhadu hodnoty na ose y [35].

4.5.2. Opakovatelnost

Opakovatelnost jednotlivých metod byla ověřena jedenácti po sobě jdoucími měřeními referenčního vzorku. Koncentrace vzorku byly 25 ppm (w/w) pro anorganické látky a 125 ppm (w/w) pro látky organické. Míra opakovatelnosti pak byla hodnocena pomocí směrodatné odchylky s , viz rovnice (4.3) a její relativní hodnoty s_r , viz rovnice (4.4).

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n - 1)}} \quad (4.3),$$

kde \bar{x} je průměrná hodnota, x_i je i -tá hodnota a n je počet hodnot.

$$s_r = \frac{s}{\bar{S}} \quad (4.4),$$

kde \bar{S} je průměr hodnot signálů při n měřeních [35].

4.5.3. Stanovení výtěžnosti metody

Pro stanovení výtěžnosti metody, R_e , bylo do vzorků zakoupených chladicích kapalin přidáno známé množství analytu, který v témž vzorku předtím nebyl dokázán. Tyto vzorky byly následně analyzovány optimalizovanými metodami. Získané hodnoty koncentrací, c_{obs} , byly poté použity pro výpočet výtěžnosti dle vztahu:

$$R_e = \frac{c_{obs}}{c_{ref}} \quad (4.5),$$

kde c_{ref} je předpokládaná hodnota koncentrace v daném vzorku [35].

4.5.4. Statistická významnost úseků kalibračních závislostí

Určení statistické významnosti úseků na ose y od 0 kalibračních závislostí bylo hodnoceno pomocí Studentova t-testu:

$$t = \frac{b \sqrt{n}}{s_b} \quad (4.6),$$

kde t je hodnota t-testu, b úsek dané kalibrační přímky na ose y, s_b je jeho směrodatná odchylka a n je počet testovaných hodnot [35].

5. Výsledky a diskuze

V současnosti neexistuje metoda vhodná pro stanovení všech inhibitorů koroze, které se běžně vyskytují v chladicích kapalinách. Proto byla hledána jedna instrumentální technika, která by toto umožňovala. S ohledem na povahu analytů byla jako vhodná metoda pro stanovení inhibitorů koroze v chladicích kapalinách zvolena metoda CZE. Pomocí této instrumentální techniky byly vyvinuty tři metody, a to pro stanovení anorganických aniontů, aniontů organických kyselin a dusíkatých heterocyklů. Analyty byly rozděleny do těchto tří skupin na základě svých fyzikálně-chemických vlastností. Všechny tři metody byly optimalizovány a validovány.

5.1. Optimalizace metod

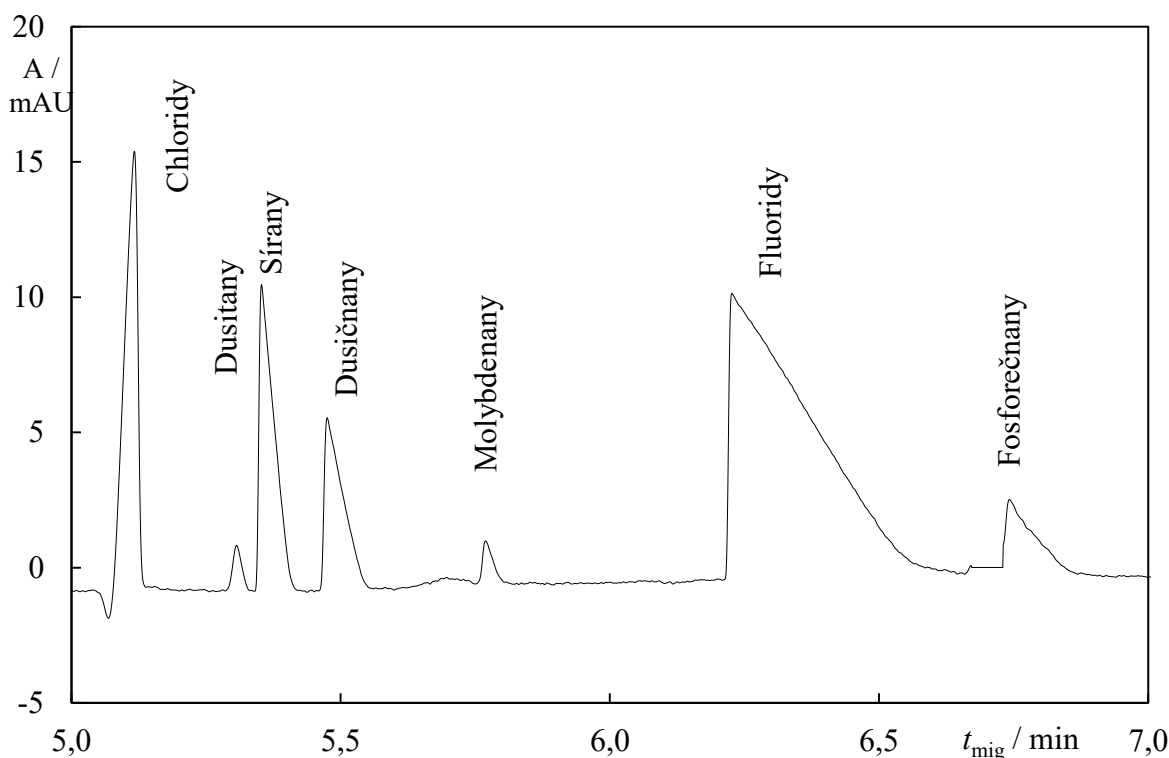
V rámci vývoje metody bylo vždy nutné najít optimální podmínky pro stanovení jednotlivých skupin analytů. Vzhledem k povaze analytů bylo pH základního elektrolytu zpravidla bazické a analyty se stanovovali jako anionty. Z tohoto důvodu byly použity modifikátory elektroosmotického toku, díky kterým migrovaly analyty před elektroosmotickým tokem a celkový čas analýzy byl výrazně zkrácen. Anorganické analyty a anionty organických kyselin nevykazují žádnou nebo velmi malou absorbanci v UV nebo viditelné oblasti, proto byla zvolena nepřímá detekce. Průměr kapiláry byl vybrán s ohledem na předpokládanou koncentraci analytů a povahu vzorků. Vzhledem k možným mechanickým nečistotám v průmyslově vyráběných nemrznoucích směsích byl zvolen vnitřní průměr 50 μm . Navíc byly směsi po naředění vodou před vlastní analýzou přefiltrovány.

5.1.1. Vývoj metody pro stanovení anorganických iontů

V základním elektrolytu pro tuto metodu byl jako látka s vysokou absorbancí zvolen chroman sodný. Ten absorbuje ve viditelné části spektra s maximem kolem 450 nm. Pro účely stanovení anorganických analytů byly vyzkoušeny koncentrace 5; 10;

12,5 a 15 mmol dm⁻³, u nejnižší koncentrace nebyla absorpance roztoku dostatečná a získané signály byly příliš nízké, pro koncentrace 12,5 mmol dm⁻³ a více pak docházelo k tvorbě sraženiny v základním elektrolytu již při laboratorní teplotě. Z těchto důvodů byla zvolena výsledná koncentrace 10 mmol dm⁻³. Pro stanovení anorganických aniontů je dobré použít jako součást BGE modifikátor elektroosmotického toku. V rámci této práce byl použit CTAB. Pro CTAB byla zkoušena závislost migračních časů analytů na jeho koncentraci. Testovány byly koncentrace od 0,1 do 0,9, od koncentrace 0,3 mmol dm⁻³ nedocházelo k dalšímu zkracování migračních časů. Pro vyšší robustnost metody byla jako optimální zvolena koncentrace 0,5 mmol dm⁻³. Vedle CTAB byl otestován také TTAB. Při použití roztoku s tímto modifikátorem však nedocházelo k dostatečné separaci všech analytů. Koncentrace byly voleny stejně jako u CTAB, tj. od 0,1 do 0,9 mmol dm⁻³. S ohledem na pK_A sledovaných látek bylo pH roztoku upraveno na pH = 9,0. Analýza byla provedena také pro pH = 8,5 a 9,5, v obou těchto případech byla separace analytů ještě uspokojivá. Pro zajištění stabilního pH po celou dobu měření byl zvolen jako pufr CHES, který má vhodnou pufrací oblast pro tyto hodnoty.

Separace probíhala v křemenné kapiláře o délce 80 cm s délkou k detektoru 71,5 cm. V takto dlouhé kapiláře probíhala separace s dostatečnou účinností. V kapiláře o délce 50 cm nedocházelo k oddělení prvních analytů ani při hodnotě napětí -10 kV. Konečné separační napětí bylo -20 kV, při nižších hodnotách, -25 kV a -30 kV nedocházelo k oddělování signálů jednotlivých analytů až na základní linii, při vyšším napětí, -15 kV, pak byla separace zbytečně dlouhá bez vlivu na lepší rozlišení. Analyty byly detekovány nepřímo při 450 nm s referencí 375 nm. Vlnové délky byly voleny s ohledem na absorpční spektra analytů a chromanu sodného. Vzhledem k nízkým intenzitám signálů při hydrodynamickém dávkování bylo zvoleno dávkování elektrokinetické. Dávkování probíhalo pomocí napětí -5 kV po dobu 10 s. Při kratší době dávkování (5 s) byla odezva analytů nižší, při prodloužení doby dávkování (20 s) byly signály nejrychleji migrujících látek již příliš vysoké a neměly dostatečné rozlišení. Příklad separace anorganických inhibitorů koroze pomocí takto optimalizované metody je uvedena na obrázku 5.1.



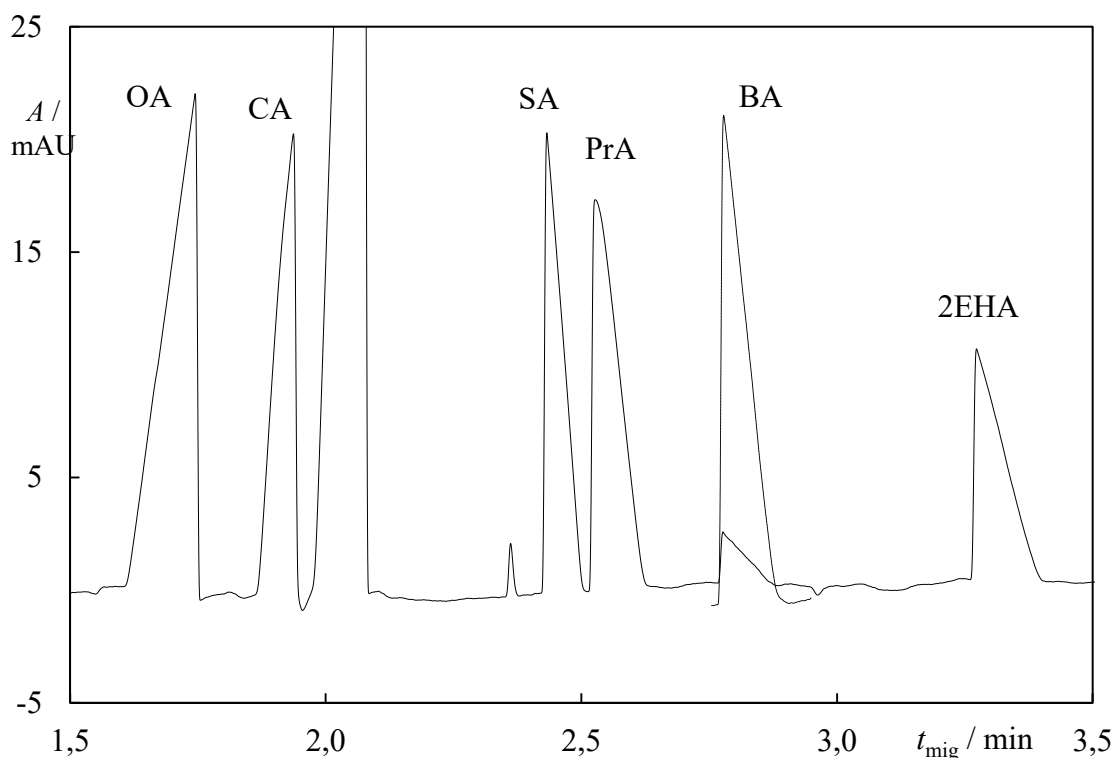
Obr.5.1: Elektroferogram směsi anorganických inhibitorů koroze. Separační podmínky: kapilára 50 μm x 80(71,5) cm, separační napětí -20 kV, detekce 450 nm (ref. 375 nm), dávkování -5 kV po 10 s, koncentrace analytů 25 ppm (w/w).

5.1.2. Vývoj metody pro stanovení aniontů organických kyselin

Anionty organických kyselin byly rovněž detegovány nepřímo. Zde byla použita PDC, jež absorbuje v UV spektru s maximem kolem 260 nm. Koncentrace PDC byla zvolena na 20 mmol dm^{-3} a ukázala se jako dostatečná pro potřebný koncentrační rozsah. CTAB byl opět zkoušen jako modifikátor elektroosmotické toku. Současně byl použit i CTAC. U obou těchto látek byl zkoumán vliv na posun migračních časů v závislosti na jejich koncentraci od 0,1 do 0,9. Bylo zjištěno, že použitý aniont, chlorid nebo bromid, nemá vliv na separaci. Od koncentrace $0,3 \text{ mmol dm}^{-3}$ nebyl opět pozorován další posun migračních časů a opět byla jako konečná koncentrace vybrána hodnota $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$. Hodnota pH roztoku byla volena s uvážením hodnot disociačních konstant sledovaných organických kyselin. Analýzy byly provedeny při hodnotách 5,6; 7,2 a 9,7. Při nejnižší hodnotě ještě nedocházelo k uspokojivé migraci všech analytů, v ostatních případech

již ano. Aby nemusela být použita další složka elektrolytu, která by sloužila pouze jako pufr, byla zvolena jako optimální hodnota 7,2. Ta je v pufracním rozsahu PDC.

Separace aniontů organických kyselin probíhala v kapiláře o délce 50 cm s efektivní délkou 41,5 cm. Optimální separační napětí bylo –25 kV. Při –20 kV došlo pouze k prodloužení stanovení, v případě –30 kV pak nebylo dostatečné rozlišení některých analytů. S ohledem na absorbanci PDC a stanovaných látek byla jako vhodná vlnová délka pro detekci zvolena $\lambda = 350$ nm, jako referenční $\lambda = 254$ nm. Při tomto nastavení detektoru byly intenzity signálů všech analytů dostatečné s výjimkou benzoanového aniontu. Jeho signál byl slabý, a proto byla tato látka detegována přímo při 350 nm. Tím došlo k několikanásobnému zvýšení odezvy detektoru. Obdobně jako v případě anorganických inhibitorů byly píky analytu při hydrodynamickém dávkování nízké a z tohoto důvodu byly vzorky dávkovány elektrokineticky při napětí –5 kV po dobu 20 s. Kratší časy dávkování, 5 a 10 s poskytovaly signály nižší, delší dávkování po dobu 30 s poskytovalo signály již příliš intenzivní a neměly tak dostatečné rozlišení při vysokých koncentracích. Směs studovaných organických kyselin byla separována pomocí optimalizované metody (viz elektroferogram na obr. 5.2).



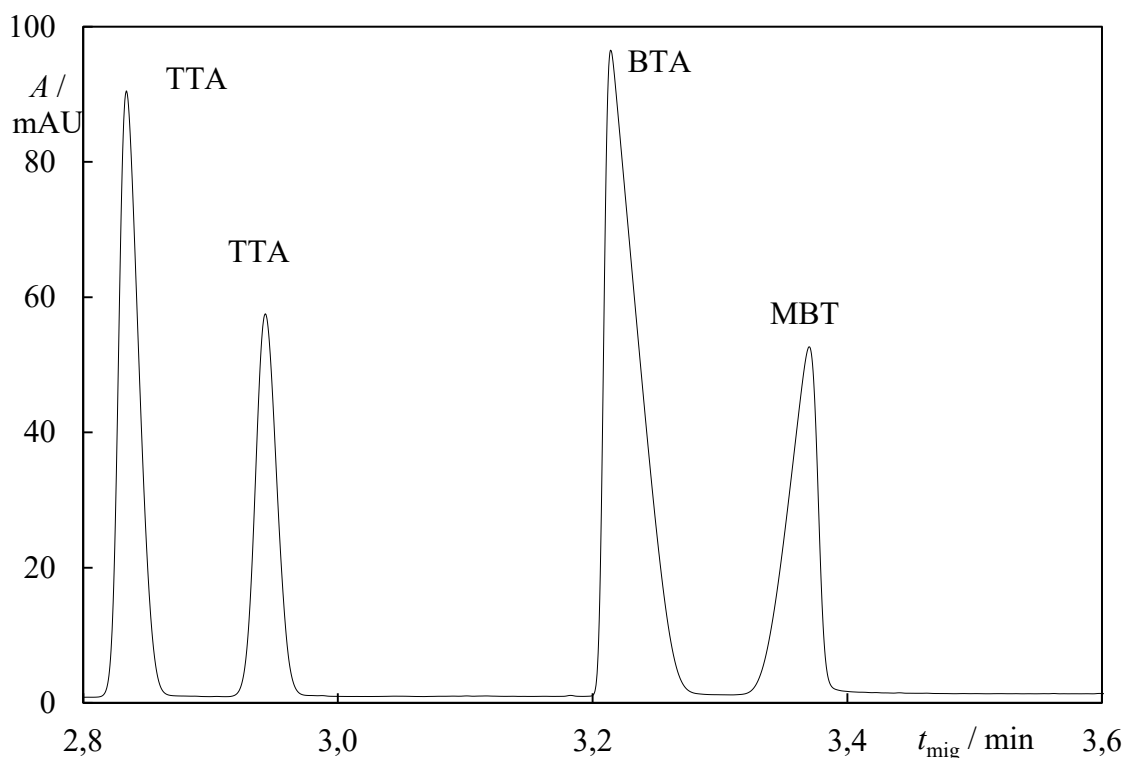
Obr. 5.2: Elektroferogram stanovení organických kyselin. Separační podmínky: křemenná kapilára 50 μm x 50(41,5) cm, separační napětí -20 kV, detekce 350 nm (ref. 254 nm), dávkování -5 kV po 20 s, koncentrace analytů 125 ppm (w/w).

5.1.3. Vývoj metody pro stanovení aryltriazolů

V posledním případě byl v chladicích kapalinách stanovován TTA, BTA a MBT. Všechny tři látky velmi dobře absorbují v UV oblasti spektra. Proto nebylo nutné používat nepřímou detekci a látky byly stanovovány přímo. TTA a BTA mají oproti ostatním analytům poměrně vysokou hodnotu pK_A . Bylo tak nutné vybrat pufr s pufrací kapacitou při vyšších hodnotách pH, který ale zároveň neabsorbuje v UV oblasti spektra. Tyto podmínky splňuje právě tetraboritan sodný, který byl použit v koncentraci 10 mmol dm^{-3} . Dále byl testován i roztok 10 mmol dm^{-3} uhličitanu sodného. Ten má však oproti boritanu vyšší vodivost, a tudíž byl elektrický proud v kapiláře při měření příliš vysoký. Použití modifikátorů elektroosmotického toku se neukázalo jako potřebné, a proto nebyl žádný pro jednoduchost použit.

Poslední metodou byly vzorky chladicích kapalin separovány v kapiláře o délce 50 cm, vzdálenost detektoru od ústí kapiláry byla 41,5 cm. Optimální napětí pro analýzu

bylo 30 kV. Nižší separační napětí, 10 a 20 kV, analýzu nejen prodlužovalo, ale navíc docházelo ke zhoršení tvaru píků. Při vyšším vloženém napětí pak kapilárou procházel příliš velký elektrický proud. Díky dobrým absorpčním vlastnostem analytů v UV části spektra, byla zvolena přímá detekce při 211 nm. Vyšší hodnoty vlnové délky kolem 350 nm by sice byly vhodnější, ale vzhledem k očekávané koncentraci těchto inhibitorů by byla odezva detektoru až příliš vysoká a chladicí kapaliny by museli být ředěny více než 100x. Díky vysoké intenzitě signálů bylo možné použít hydrodynamické dávkování pomocí tlaku 5 mbar po dobu 10 s. Kratší dávkování, 5 s, vedlo k nízkým signálům. Delší doba dávkování, 20 s, pak vedla ke zbytečně vysokým signálům. S ohledem na nízkou píkovou kapacitu metody bylo testováno dávkování na kratším konci kapiláry. K významnému zkrácení doby analýzy však nedošlo. Při napětí 30 kV nedošlo k úplné separaci všech analytů. V případě nižších hodnot napětí byl pak celkový čas analýzy srovnatelný s původní metodou s tím, že píky získané dávkováním na krátkém konci byly významně asymetrické. Z těchto důvodů nebylo dávkování na krátkém konci kapiláry použito. Záznam analýzy směsi aryltriazolů získaný optimalizovanou metodou je znázorněn na obr. 5.3.



Obr. 5.3: Elektroferogram stanovení heterocyklických inhibitorů koroze. Separační podmínky: křemenná kapilára 50 μm x 50(41,5) cm, separační napětí 30 kV, detekce 211 nm, dávkování 50 mbar po 20 s, koncentrace analytů 125 ppm (w/w).

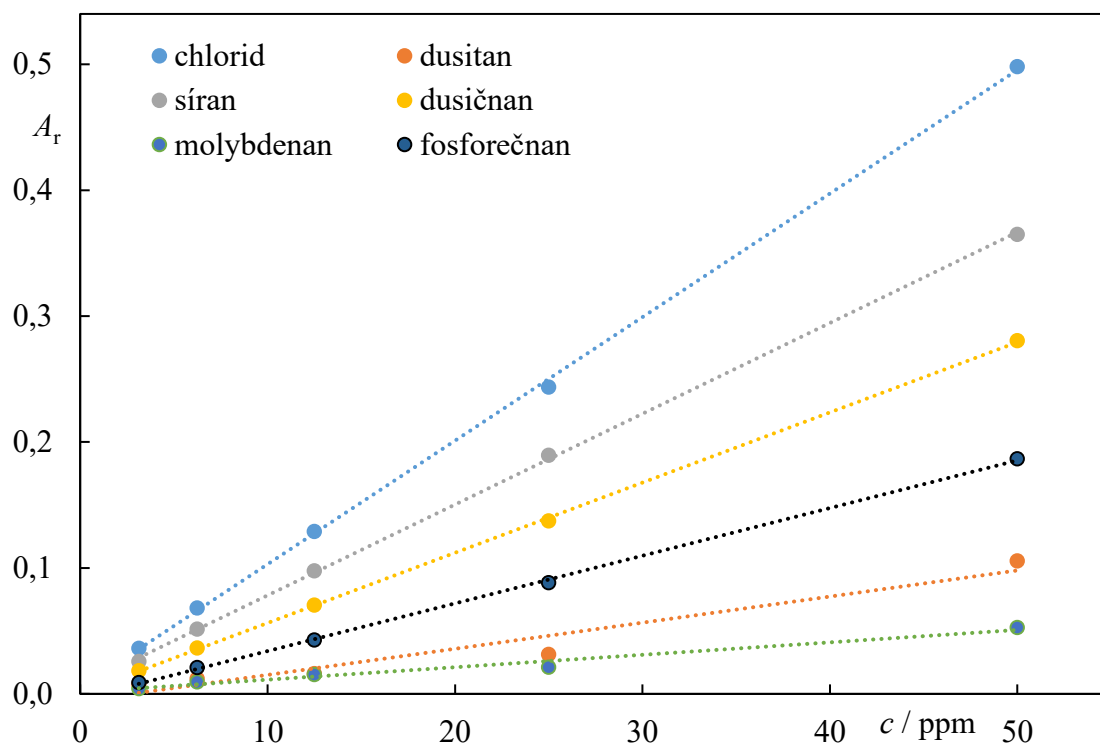
5.2. Kalibrační závislosti

Pro metody s elektrokinetickým dávkováním bylo nejprve nutné nalézt vhodný vnitřní standard, protože díky diskriminačnímu způsobu dávkování by nemusely být kalibrační závislosti lineárně rostoucí. Tomu se dá předejít použitím vhodného vnitřního standardu, který bude ve vzorcích všech kalibračních úrovní zastoupen vždy ve stejné koncentraci. Vhodný vnitřní standard musí za daných separačních podmínek migrovat podobnou rychlostí jako ostatní analyty, nicméně nesmí docházet ke kolizi jejich migračních časů. Na základě těchto předpokladů byl vybrán fluoridový aniont jako vnitřní standard pro anorganické anionty. Rovněž byl zkoušen i chloristan, ale jeho migrační čas byl příliš blízký migračnímu času fosforečnanů. Pro stanovení organických kyselin byl jako vnitřní standard vybrán propionan. Vyhodnocovány pak byly relativní plochy

signálů – plochy signálů analytů podělené plochou standardu. Koncentrace fluoridu a propionanu byla 50, respektive 100 ppm.

V případě metody pro stanovení TTA, BTA a MBT bylo použito hydrodynamické dávkování, které není diskriminační a nebylo tak nutné hledat vnitřní standard. Pro vyhodnocování celkové koncentrace TTA byly plochy jednotlivých izomerů sečteny a následně byla vynesena závislost na koncentraci navážené směsi izomerů.

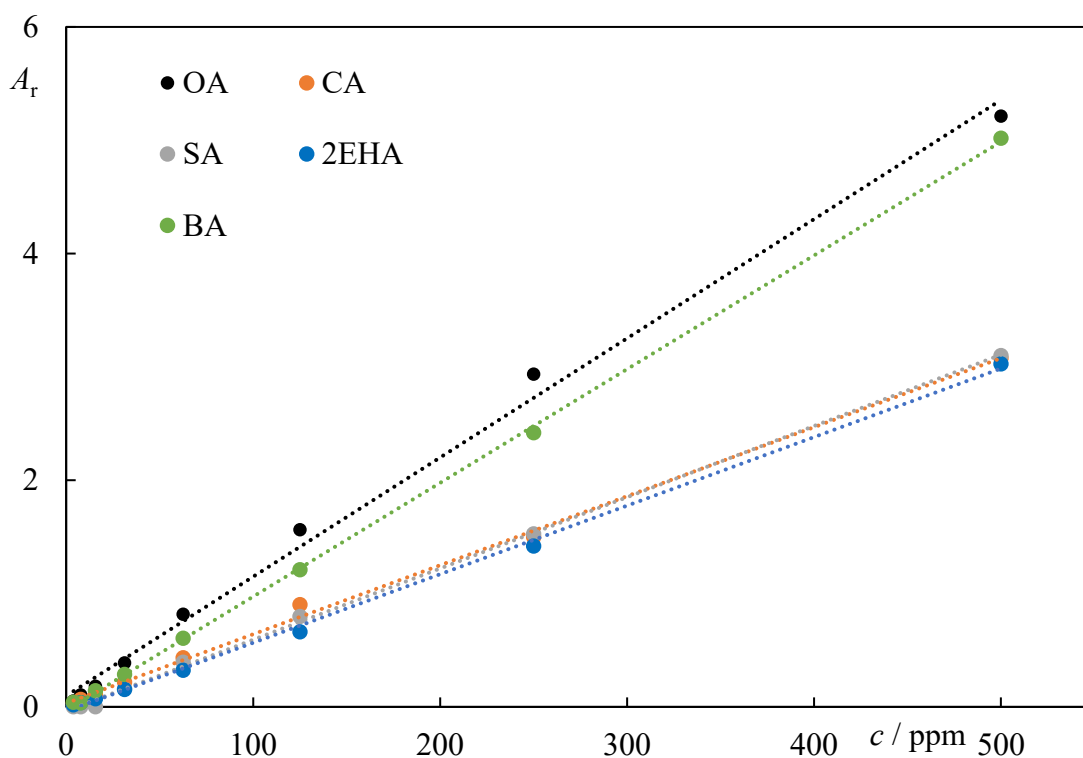
Vlastní měření bylo provedeno vždy 3x pro každou kalibrační úroveň. Závislosti mediánů relativních nebo absolutních ploch na koncentraci analytu jsou znázorněny na obrázcích 5.4 až 5.6. Parametry kalibračních přímk jsou pak uvedeny vždy v tabulce pod příslušným grafem (tabulky 5.1 až 5.3).



Obr. 5.4: Kalibrační křivky anorganických aniontů. Měřeno optimalizovanou metodou.

Tabulka 5.1: Parametry kalibračních přímek anorganických aniontů; a je směrnice přímky, s_a je její směrodatná odchylka, b úsek na ose y , s_b je jeho směrodatná odchylka, R^2 je koeficient determinace a $s_{x,y}$ je směrodatná odchylka odhadu hodnoty na ose y

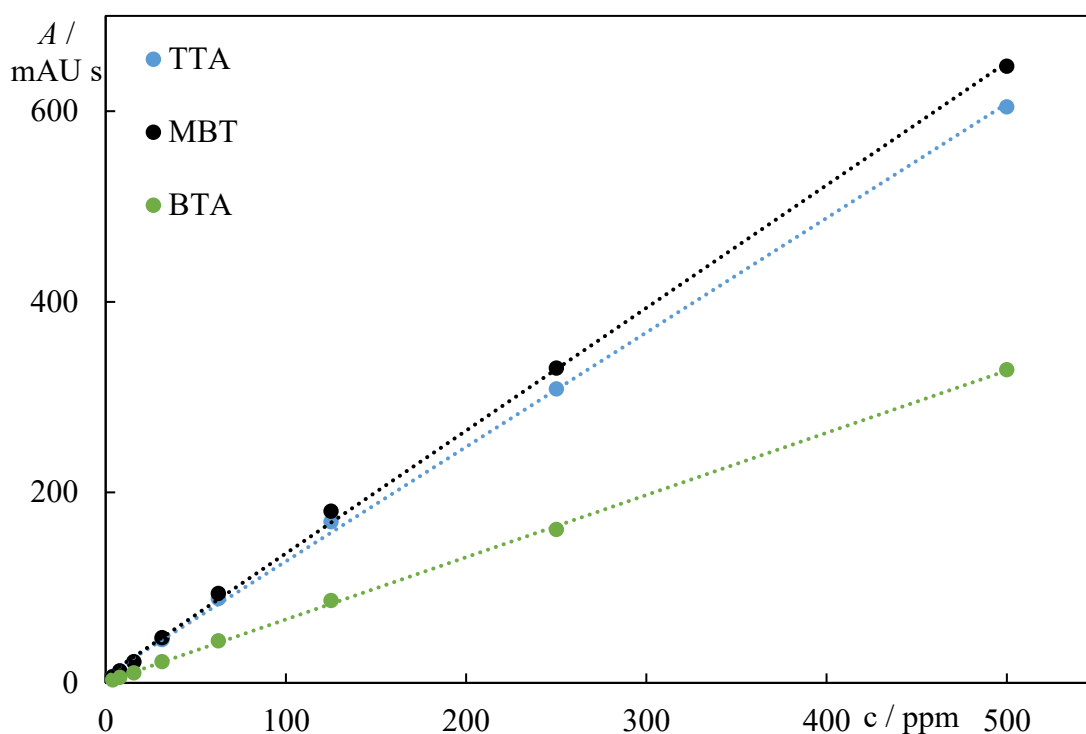
	a / ppm^{-1}	s_a / ppm^{-1}	b	s_b	R^2	$s_{x,y}$
chlorid	0,0096	0,0001	0,0049	0,0029	0,9996	0,0043
dusitan	0,0021	0,0003	−0,0057	0,0075	0,9448	0,0011
síran	0,0072	0,0001	0,0062	0,0019	0,9997	0,0028
dusičnan	0,0056	0,0000	0,0006	0,0012	0,9998	0,0017
molybdenan	0,0009	0,0001	0,0014	0,0022	0,9775	0,0003
fosforečnan	0,0038	0,0000	−0,0039	0,0012	0,9995	0,0018



Obr. 5.5: Kalibrační křivky aniontů organických kyselin. Měřeno optimalizovanou metodou pro anionty organických kyselin.

Tabulka 5.2: Parametry kalibračních přímek aniontů organických kyselin; a je směrnice přímky, s_a je její směrodatná odchylka, b je úsek na ose y , s_b je jeho směrodatná odchylka, R^2 je koeficient determinace a $s_{x,y}$ je směrodatná odchylka odhadu hodnoty na ose y

	a / ppm^{-1}	s_a / ppm^{-1}	b	s_b	R^2	$s_{x,y}$
OA	0,0105	0,0003	0,1185	0,0711	0,9952	0,0143
CA	0,0061	0,0001	0,0321	0,0237	0,9978	0,0053
SA	0,0063	0,0001	-0,0363	0,0161	0,9991	0,0036
2EHA	0,0060	0,0001	-0,0393	0,0184	0,9987	0,0041
BA	0,0100	0,0001	-0,0304	0,0145	0,9997	0,0032



Obr. 5.6: Kalibrační křivky pro TTA, BTA a MBT. Měřeno optimalizovanou metodou pro stanovení aryltriazolů.

Tabulka 5.3: Parametry kalibračních přímek TTA, BTA a MBT; a je směrnice přímky, s_a je její směrodatná odchylka, b je úsek na ose y , s_b je jeho směrodatná odchylka, R^2 je koeficient determinace a $s_{x,y}$ je směrodatná odchylka odhadu hodnoty na ose y

	a / ppm ⁻¹	s_a / ppm ⁻¹	b	s_b	R^2	$s_{x,y}$
TTA	1,205	0,014	7,50	2,8458	0,9992	6,3782
BTA	1,2507	0,020	9,19	4,2250	0,9984	9,5144
MBT	0,650	0,005	1,47	0,9909	0,9997	2,2224

Úseky kalibračních přímek na ose y byly podrobeny statistickému testování své významnosti od 0 pomocí Studentova t -testu, dle rovnice 4.6. V tomto případě je $n = 2$ ($0; b$). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.4.

Tabulka 5.4: Hodnoty Studentova t-rozdělení pro určení významnosti úseků na ose y kalibračních přímek od nuly.

	<i>b</i>	<i>s_b</i>	<i>t</i>
chlorid	0,0049	0,0029	2,4
dusitan	−0,0057	0,0075	1,1
síran	0,0062	0,0019	4,6
dusičnan	0,0006	0,0012	0,7
molybdenan	0,0014	0,0022	0,9
fosforečnan	−0,0039	0,0012	4,4
OA	0,1190	0,0711	2,4
CA	0,0321	0,0237	1,9
SA	−0,0363	0,0161	3,2
2EHA	−0,0393	0,0184	3,0
BA	−0,0304	0,0145	3,0
TTA	7,4970	2,8460	3,7
BTA	9,1940	4,2250	3,1
MBT	1,4710	0,9910	2,1

Velikost kritické hodnoty Studentova t-testu pro 2 stupně volnosti na hladině intervalu spolehlivosti 95 % je 4,30 [35]. Z tabulky 5.4 jasně vyplývá, že úseky nejsou statisticky významně rozdílné od nuly a není je tedy třeba uvažovat. Výjimku tvoří pouze úseky pro sírany a fosforečnany, jejichž hodnota t-testu je vyšší než 4,30.

5.3. Validace metod

5.3.1. LOD, LOQ a lineární dynamický rozsah

Meze detekce a stanovení pro jednotlivé analyty byly vypočteny dle rovnice 4.1, respektive 4.2. Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 5.5. Kalibrační roztoky byly připraveny v rozmezí 30 – 50 ppm pro anorganické a 4 – 500 ppm, pro organické ionty. S ohledem na vypočtené LOQ je pak lineární dynamický rozsah stanovení zdola omezen LOQ a shora nejvyšší kalibrační úrovní – 50 respektive 500 ppm. Toto tvrzení podporuje i průběh kalibračních závislostí vyjádřený na obr. 5.4 až 5.6 společně s hodnotou determinačních koeficientů kalibračních závislostí uvedených v tabulkách 5.1 až 5.3.

Tabulka 5.5: LOD a LOQ pro všechny analyty

Analyt	LOD / ppm	LOQ / ppm	Analyt	LOD / ppm	LOQ / ppm
chlorid	1,33	4,45	BTA	2,28	7,61
dusitan	1,61	5,38	MBT	1,03	3,42
síran	1,16	3,87	OA	4,10	13,68
dusičnan	0,92	3,05	CA	2,62	8,73
molybdenan	1,08	3,60	SA	1,72	5,74
fosforečnan	1,44	4,80	2EHA	2,05	6,83
TTA	1,59	5,29	BA	0,97	3,24

Jak je patrné z tabulky 5.5, LOD a LOQ všech analytů jsou velmi nízké a absolutně dostačující pro analýzu reálných chladicích kapalin. V porovnání s metodou pro stanovení organických inhibitorů koroze pomocí UHPLC, která byla vyvinuta v rámci bakalářské práce, jsou až řádově nižší nebo srovnatelné. Porovnání LOD a LOQ těchto dvou metod je uvedeno v tabulce 5.6.

Tabulka 5.6: Porovnání LOD a LOQ mezi metodami CZE a UHPLC

Analyt	CZE		UHPLC [23]	
	LOD / ppm	LOQ / ppm	LOD / ppm	LOQ / ppm
2EHA	2,05	6,83	26	86
SA	1,72	5,74	90	300
BA	0,97	3,24	1,1	3,3
BTA	2,28	7,61	7,8	24
TTA	1,59	5,29	4,5	13
MBT	1,03	3,42	6,7	22

5.3.2. Opakovatelnost

Pro zjištění opakovatelnosti měření byl vzorek obsahující všechny analyty stanovované pomocí jednotlivých metod měřen 11x. Koncentrace analytů ve vzorku byla 25 ppm v případě anorganických a 125 ppm v případě organických. Opakovatelnost

metod pak byla hodnocena na základě relativních směrodatných odchylek následujících parametrů: pozorované mobility, μ_{obs} , relativní plochy signálů, A_r a relativní výšky signálů, H_r . Opakovatelnost metody pro stanovení TTA, BTA a MBT byly hodnoceny absolutní plochy, A , a výšky signálů, H . Hodnocení je shrnuto v tabulkách 5.7 až 5.9. V tabulce 5.9 jsou uvedeny oba izomery TTA, jelikož z hlediska opakovatelnosti byly hodnoceny jednotlivé signály a nikoli pouze analyty.

Tabulka 5.7: Vyhodnocení opakovatelnosti metody pro stanovení anorganických aniontů; μ_{obs} je pozorovaná mobilita, A_r je relativní plocha signálů, H_r je relativní výška signálů, \tilde{x} je medián dané hodnoty, R je rozptyl dané hodnoty a s_r je její relativní směrodatná odchylka

Analyt	$\mu_{\text{obs}} / \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$			A_r			H_r		
	\tilde{x}	R	s_r	medián	R	s_r	medián	R	s_r
Cl^-	-44,330	0,725	0,51 %	0,241	0,016	2,45 %	22,546	6,228	8,62 %
NO_2^-	-42,543	0,740	0,51 %	0,068	0,068	29,36 %	8,211	10,169	37,95 %
SO_4^{2-}	-41,547	0,726	0,58 %	0,162	0,017	3,77 %	14,351	4,394	9,69 %
NO_3^-	-40,982	0,711	0,55 %	0,138	0,010	2,15 %	10,370	2,861	8,59 %
MoO_4^{2-}	-37,786	0,699	0,65 %	0,014	0,004	10,54 %	1,803	0,350	6,60 %
F^-	-34,179	0,660	0,69 %	1,000	0,000	0,00 %	16,345	6,209	13,44 %
PO_4^{3-}	-30,879	1,341	1,68 %	0,127	0,024	5,54 %	3,050	1,168	11,47 %

Tabulka 5.8: Vyhodnocení opakovatelnosti metody pro stanovení aniontů organických kyselin; μ_{obs} je pozorovaná mobilita, A_r je relativní plocha signálů, H_r je relativní výška signálů, \tilde{x} je medián dané hodnoty, R je rozptyl dané hodnoty a s_r je její relativní směrodatná odchylka

Analyt	$\mu_{\text{obs}} / \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$			A_r			H_r		
	\tilde{x}	R	s_r	medián	R	s_r	medián	R	s_r
OA	-37,783	0,469	0,39 %	1,561	0,117	2,43 %	1,267	0,289	7,39 %
CA	-33,032	0,673	0,68 %	0,890	0,196	8,53 %	1,190	0,507	13,21 %
SA	-24,389	0,545	0,87 %	0,796	0,055	2,37 %	1,122	0,192	5,34 %
PrA	-23,066	0,242	0,35 %	1,000	0,000	0,00 %	1,000	0,000	0,00 %
2EHA	-15,630	0,872	2,11 %	0,668	0,138	7,31 %	0,566	0,125	6,53 %
BA	-20,135	0,461	0,88 %	1,210	0,116	2,59 %	1,194	0,167	5,03 %

Tabulka 5.9: Vyhodnocení opakovatelnosti metody pro stanovení TTA, BTA a MBT; μ_{obs} je pozorovaná mobilita, A je absolutní plocha signálů, H_r je absolutní výška signálů, \tilde{x} je medián dané hodnoty, R je rozptyl dané hodnoty a s_r je její relativní směrodatná odchylka

Analyt	$\mu_{\text{obs}} / \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$			A			H		
	\tilde{x}	R	s_r	medián	R	s_r	medián	R	s_r
TTA	17,222	0,248	0,44 %	99,338	7,192	2,09 %	90,978	8,060	2,48 %
TTA	18,325	0,247	0,40 %	66,477	5,624	2,25 %	57,992	5,444	2,61 %
MBT	20,701	0,296	0,42 %	176,648	13,916	2,29 %	96,613	7,263	2,24 %
BTA	21,956	0,285	0,35 %	83,836	5,226	1,90 %	52,239	4,994	2,65 %

Z tabulek 5.7 až 5.9 je patrné, že relativní směrodatné odchylky pozorovaných mobilit jsou velmi nízké a pohybují se kolem 0,5 %. Na základě nízkých hodnot relativních směrodatných odchylek pozorovaných mobilit byla tato veličina zvolena jako vhodná pro identifikaci látek v elektroferogramech. Díky tomu je možné s vysokou pravděpodobností identifikovat jednotlivé signály v získaných záznamech. Opakovatelnost relativních, respektive absolutních ploch se pohybuje kolem 2,5 %. Výrazně vyšší je pouze relativní směrodatná odchylka relativních ploch pro dusitany – 29,36 %. To je pravděpodobně dáno nízkou stabilitou těchto aniontu v roztoku. Vzhledem k obecně nízké hodnotě odchylek relativních respektive absolutních ploch je tato veličina velmi vhodná pro zjištění kalibračních závislostí. Dále je patrné, že opakovatelnost ploch píků je lepší než opakovatelnost výšek, proto byly pro sestavení kalibračních závislostí zvoleny právě plochy, a nikoliv výšky píků.

5.3.3. Výtěžnost metod

Výtěžnost metody byla určena pomocí tří komerčně dostupných chladicích kapalin a to: Fridex Stabil, Fridex Eko a CS Antifreeze G 12+ CO. Ty byly nejprve analyzovány a následně do nich bylo přidáno známé množství inhibitorů koroze, které daná chladicí kapalina neobsahovala. Do kapaliny Fridex Eko a CS Antifreeze G12+ CO byl přidán roztok dusitanů a dusičnanů tak, aby jejich koncentrace činila 10 ppm. Do kapalin Fridex Stabil a Eko pak OA, 2EHA a MBT, tak aby jejich koncentrace byla rovna 125 ppm. Nakonec pak do vzorku CS Antifreeze G12+ CO byla přidána BA. Každý připravený vzorek byl analyzován 3x. Z výsledných naměřených koncentrací byl vypočten medián, c_{obs} . Následně byla podle rovnice 4.5. vypočtena výtěžnost metody. Hodnoty očekávané koncentrace, c_{ref} , naměřené, c_{obs} , a výtěžnosti metody, R_e , jsou uvedeny v tabulce 5.10.

Tabulka 5.10: Výtěžnost metod stanovení inhibitorů koroze, R_e , očekávané, c_{ref} , a naměřené, c_{obs} , koncentrace

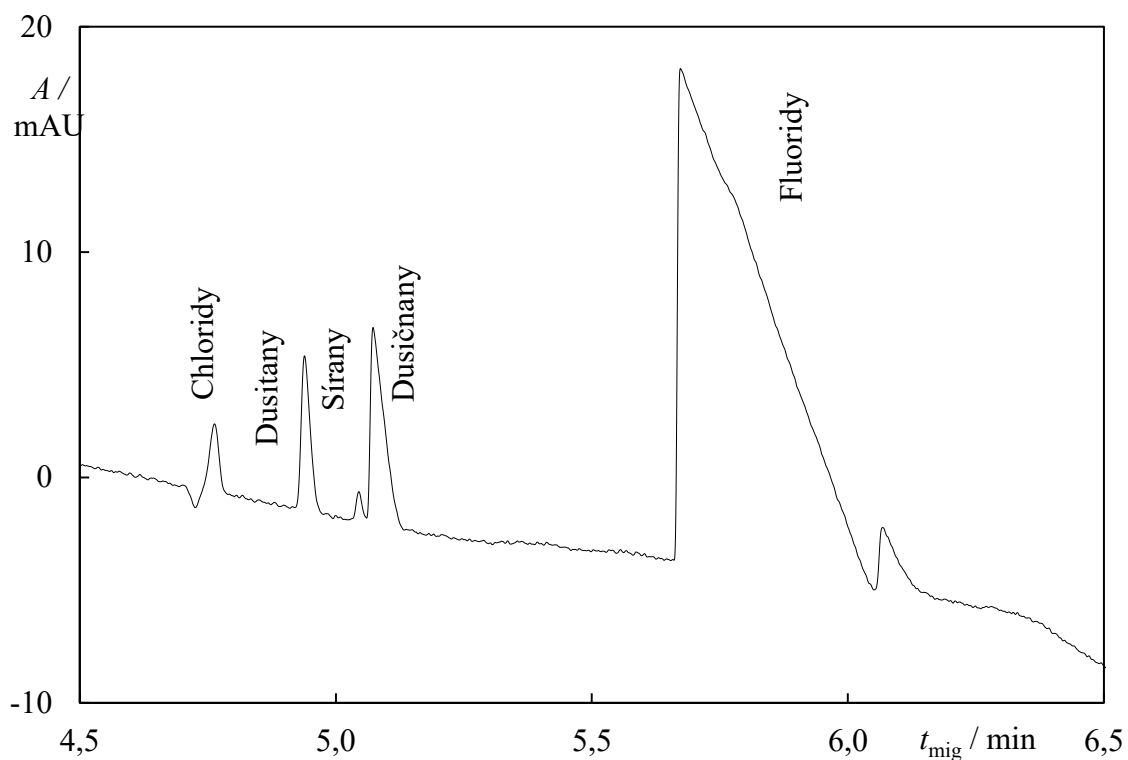
	$c_{\text{ref}} / \text{ppm}$	$c_{\text{obs}} / \text{ppm}$	R_e
dusitan	10,00	9,604	96,04 %
dusičnan	10,00	10,70	107,0 %
OA	125,0	138,1	110,5 %
2EHA	125,0	112,5	90,02 %
BA	125,0	128,7	103,0 %
MBT	125,0	134,5	107,6 %

Výtěžnost metod se pohybuje v rozmezí 90 až 110 %. Vzhledem k tomu je možné s velmi vysokou přesností určit koncentraci analytů v reálných vzorcích. Hodnoty výtěžnosti nejsou navíc zatíženy druhem analytu nebo použitou matricí. Toto dokládá úzká distribuce jejich hodnota napříč sledovanými analyty a druhy použitých matric.

5.4. Aplikace vyvinutých metod na analýzu reálných vzorků chladicích kapalin

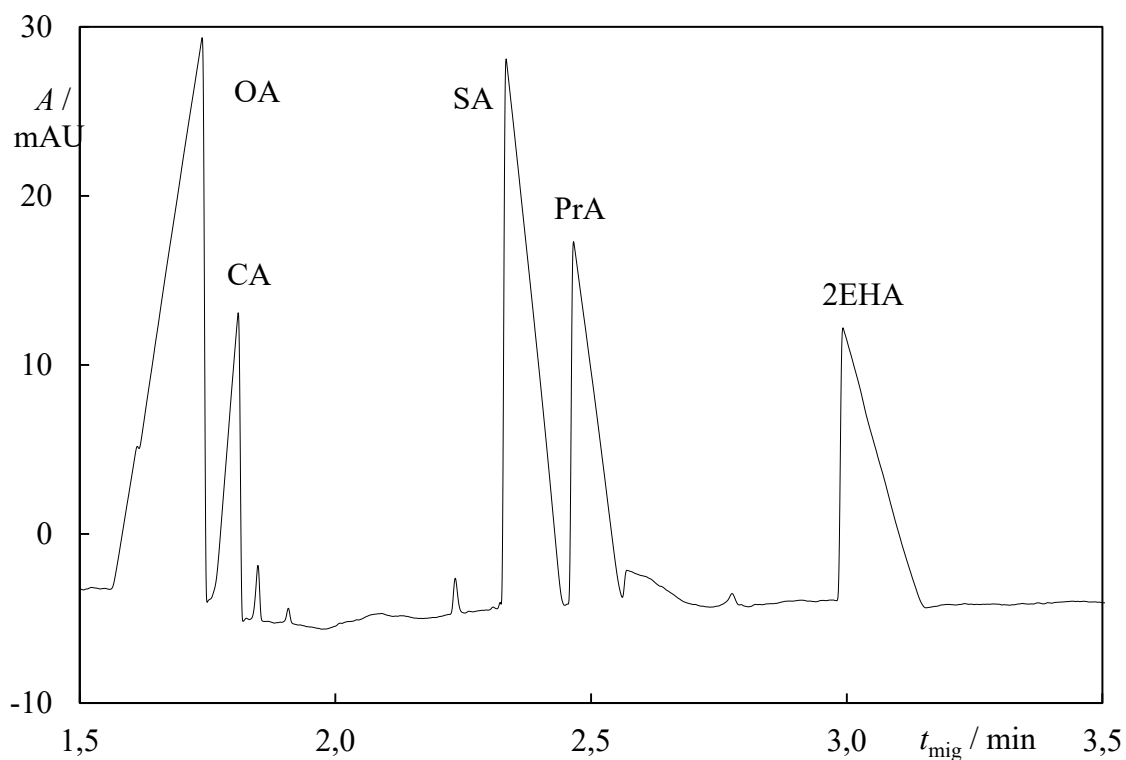
Výběr vzorků reálných chladicích kapalin probíhal tak, aby byly zastoupeny chladicí kapaliny jak s převažujícím množstvím anorganických inhibitorů – Fridex Stabil, tak s přibližně stejným zastoupením anorganických a organických inhibitorů – Fridex Eko a dále s výhradním zastoupením organických inhibitorů – CS Antifreeze G12+ CO. Ve všech vzorcích byly navíc očekávány další látky, které by mohly stanovení analytů ovlivnit. Zejména se jedná o barviva, odpěňovadla a glycerol. Jak se ukázalo, vliv matrice byl dostatečně potlačen naředěním vzorku. Při analýze reálných směsí došlo pouze k mírnému zhoršení základní linie, nicméně mobility látek a plochy jejich signálů zůstaly nezměněny.

Jak již bylo zmíněno v oddíle 5.3.3, pro určení výtěžnosti metody byly použity reálné vzorky chladicích kapalin. Pro tento účel byly analyzované kapaliny 100x naředěny a následovně připraveny k měření stejným způsobem jako vzorky pro určení kalibračních závislostí a opakovatelnosti. Souběžně s vyhodnocováním výtěžnosti metody tedy probíhalo i testování vlivu matrice na analýzu. Elektroferogramy získané z těchto měření jsou znázorněny v obr. 5.7 až 5.9.



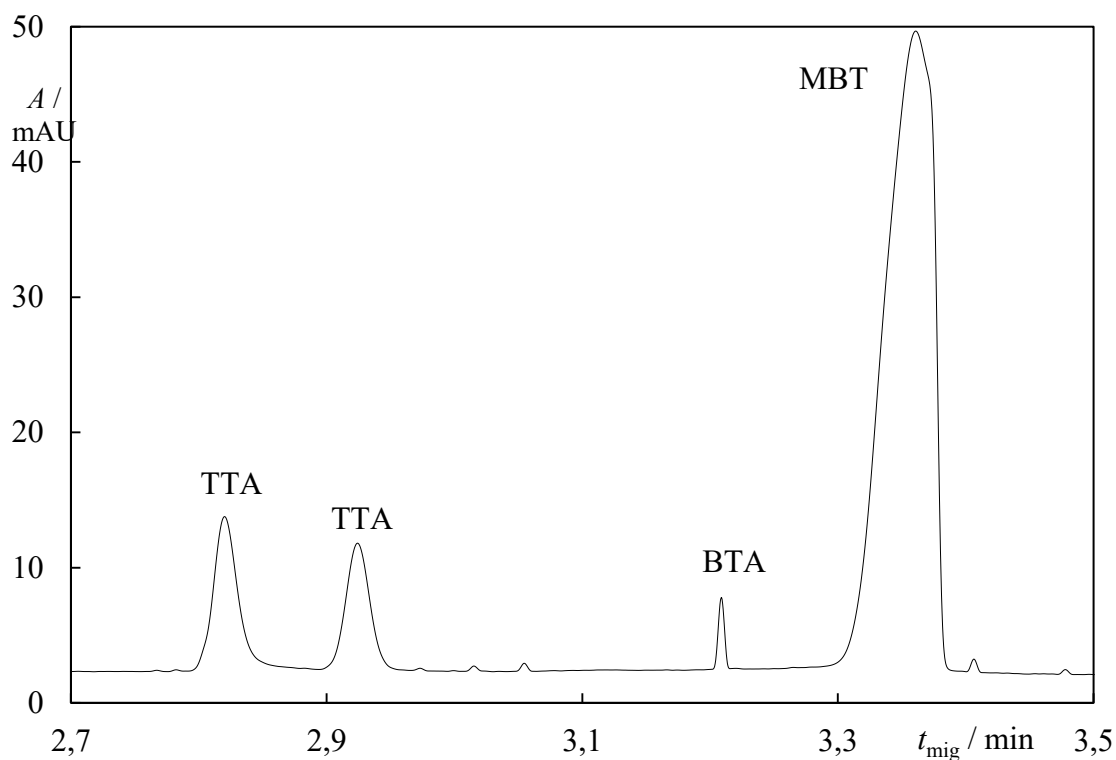
Obr. 5.7: Analýza vzorku Fridex Stabil s přidavkem dusičnanů a dusitanů (10 ppm).

Měřeno optimalizovanou metodou pro stanovení anorganických inhibitorů koroze.



Obr. 5.8: Analýza vzorku Fridex Eko s přidavkem OA a 2 EHA (125 ppm). Měřeno

optimalizovanou metodou pro stanovení aniontů organických kyselin.



Obr. 5.9: Analýza vzorku CS Antifreeze G12+ CO s přidavkem MBT (125 ppm).

Měřeno optimalizovanou metodou pro stanovení aryltriazolů.

Z elektroferogramů na obrázcích 5.7 až 5.9. je patrné, že vyvinuté metody jsou velmi dobře použitelné pro stanovení inhibitorů koroze i v reálných chladicích kapalinách, a to jak při použití různých matric, tak i při obsahu různého počtu analytů. Navíc je možné látky stanovit v širokém rozsahu jejich koncentrací. Další nespornou výhodou vyvinutých metod je i fakt, že pomocí jednoho připraveného vzorku a tří vyvinutých metod je možné stanovit všechny inhibitory koroze v chladicí kapalině v řádu desítek minut.

6. Závěr

Byly vyvinuty tři elektroforetické metody pro stanovení inhibitorů koroze v chladicích kapalinách. Vyvinuté metody jsou vhodné jak pro stanovení směsí inhibitorů koroze, tak pro jejich stanovení v chladicích kapalinách běžně dostupných na trhu. Dále jsou vhodné i pro stanovení vybraných nečistot nemrznoucích směsí.

Metoda pro stanovení anorganických inhibitorů koroze spočívá v použití separačního napětí -20 kV a křemenné kapiláry o délce 80 cm, efektivní délce $71,5$ cm. Detekce analytů byla nepřímá při 450 nm s referencí při 375 nm. Dávkování analytů bylo elektrokinetické pomocí napětí -5 kV po dobu 10 s. Základní elektrolyt sestával z 10mmol dm^{-3} chromanu sodného, $0,5\text{mmol dm}^{-3}$ CTAB a 5mmol dm^{-3} CHES. Hodnota pH elektrolytu byla $\text{pH} = 9$. Pro získání kalibračních závislostí byl použit vnitřní standard – fluorid. Kalibrační rozsah byl od $5,0$ do 50 ppm. Relativní směrodatná odchylka pozorovaných mobilit a relativních ploch signálů se pohybovala kolem $0,5$ respektive 3 %.

Optimalizovaná metoda pro stanovení aniontů organických kyselin byla při hodnotě separačního napětí -25 kV, délce kapiláry 50 cm, s efektivní délkou $41,5$ cm, nepřímé detekci 350 nm s referencí při 254 nm. Optimální dávkování bylo pomocí napětí -5 kV po dobu 20 s. Separace probíhala v základním elektrolytu o složení 20mmol dm^{-3} PDC a $0,5\text{mmol dm}^{-3}$ CTAC. Optimální pH elektrolytu bylo $7,2$. Kalibrační závislosti byly získány s pomocí vnitřního standardu – propionanu. Kalibrační závislosti byly provedeny od LOQ – kolem $5,00$ ppm do 500 ppm. Relativní směrodatná odchylka opakovatelnosti pozorovaných mobilit a relativních ploch píků byla $0,5$ respektive $2,5$ %.

Pomocí poslední metody byly stanoveny BTA, TTA a MBT. V tomto případě bylo použito separační napětí 30 kV, kapilára o délce 50 cm s efektivní délkou $41,5$ cm. Analyty byly detegovány přímo při 211 nm. Dávkovány byly hydrodynamicky pomocí tlaku 50 mbar po 10 s. Jako základní elektrolyt byl použit 10mmol dm^{-3} roztok tetraboritanu sodného. Analyty lze stanovit v rozmezí $5,00$ až 500 ppm. Relativní směrodatná odchylka pozorovaných mobilit a ploch signálů je $0,4$ a 2 %.

Výtěžnost metod byla určena pomocí komerčně dostupných chladicích kapalin Fridex Stabil, Fridex Eko a CS Antifreeze G12+ CO, do kterých bylo přidáno známé

množství analytů. Její hodnota se pohybovala mezi 90 a 110 %. Pomocí těchto vzorků byl navíc otestován vliv matrice na separaci analytů. Bylo prokázáno, že přítomnost matrice má na separaci jen minimální vliv.

7. Použitá literatura

- [1] Holub L.: *120 let chemické továrny ve Velvarech : 1866-1986*, Práce, Praha 1986.
- [2] Newman J.: *Automotive antifreezes*. Newpress, New York 1950.
- [3] <https://www.astm.org/COMMITTEE/D15.htm>, staženo: 25.12.2018.
- [4] VW TL 774 - 15: *Ethylene Glycol-Based Coolant Additive*.
- [5] ASTM D3306-19: *Specification for Glycol Base Engine Coolant for Automobile and Light-Duty Service*.
- [6] <https://echa.europa.eu/cs/information-on-chemicals/cl-inventory-database>, staženo: 16.4.2019.
- [7] ASTM D6210-17: *Specification for Fully-Formulated Glycol Base Engine Coolant for Heavy-Duty Engines*.
- [8] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (ed.): *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, New York 2000.
- [9] Wade L. G.: *Organic chemistry*, Pearson Education, Harlow 2014.
- [10] McMurry J.: *Organic chemistry*. Cengage Learning, Boston 2016.
- [11] Holub L., Hoffmanová H. a Matějka J.: UPV.1983–4569.
- [12] Finšgar M. a Milošev I., *Corrosion Science*, 52/9, 2737 (2010).
- [13] <https://scifinder-cas-org>, staženo: 25.12.2019.
- [14] ASTM D1119-05(2015): *Test Method for Percent Ash Content of Engine Coolants*.
- [15] ASTM D1121-11: *Test Method for Reserve Alkalinity of Engine Coolants and Antirusts*.
- [16] ASTM D5827-09(2015): *Test Method for Analysis of Engine Coolant for Chloride and Other Anions by Ion Chromatography*.
- [17] ASTM D6129-97(2015): *Test Method for Silicon in Engine Coolant Concentrates by Atomic Absorption Spectroscopy*.
- [18] ASTM D6130-11(2018), *Test Method for Determination of Silicon and Other Elements in Engine Coolant by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*.

- [19] ASTM D3634-99(2015): *Test Method for Trace Chloride Ion in Engine Coolants*.
- [20] Manzano E. a kol., *Talanta*, 84/4, 1148 (2011).
- [21] Jemal M. a Ouyang Z., *J. Chromatogr. B*, 709/2, 233 (1998).
- [22] Thermo Scientific: *Application Note: 204: An Improved Method for Determination of Corrosion Inhibitors in Engine Coolant*
- [23] Smrž D., *Bakalářská práce*, Univerzita Karlova, Praha 2017.
- [24] Miwa H., *J. Chromatogr. A*, 881, 365 (2000).
- [25] McNeill K. S. a Cancilla D. A., *Bull Environ Contam Toxicol*, 82/3, 265 (2009).
- [26] Wolschke H. a kol., *Water Res.*, 45/18, 6259 (2011).
- [27] Rocha F. R. a kol., *Atmospheric Environment*, 37/1, 105 (2003).
- [28] Taraba L., Křížek T., Kubíčková A. a Coufal P., *J. Sep. Sci.*, 38/24, 4255 (2015).
- [29] Soga T. a Ross G. A., *Journal of Chromatography A*, 831/1-2, 65 (1999).
- [30] Soga T. a Ross G. A., *Journal of Chromatography A*, 837/1-2, 231 (1999).
- [31] Soga T. a Ross G. A., *Journal of Chromatography A*, 767/1–2, 223 (1997).
- [32] Hewlet Packard: *Simultaneous Determination of Inorganic Anions, Organic Acids and Metal Cations by Capillary Electrophoresis: Application to Plating Bath Analysis*.
- [33] Foret F., Křivánková L. a Boček P., *Capillary zone electrophoresis*. VCH, Weinheim 1993.
- [34] Crooke M., Poole C. F., a (ed), *Encyclopedia of Separation Science*,. Academic Press, 2000.
- [35] Miller J. N. a Miller J. C., *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*,; Pearson/Prentice Hall, New York 2005.